

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Інженерно-хімічний факультет

Кафедра екології та технології рослинних полімерів

«На правах рукопису»

УДК 676.011

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

_____ М. Д. Гомеля

«__» _____ 2020 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 161-Хімічні технології та інженерія

**на тему: «Особливості делігніфікації обгорток кукурудзи з отриманням
напівфабрикатів для паперу»**

Виконала:

студентка II курсу, групи ЛЦ-91мп

Туцька Світлана Анатоліївна _____

Керівник:

Доцент, к.т.н, доцент,

Черьопкіна Романія Іванівна _____

Рецензент:

Д.т.н., професор,

Чигиринець Олена Едуардівна _____

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студентка _____

Київ – 2020 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Інженерно-хімічний факультет

Кафедра екології та технології рослинних полімерів

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-професійною програмою
 Спеціальність (спеціалізація) – 161 Хімічні технології та інженерія (Хімічні технології переробки деревини та рослинної сировини)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ М.Д. Гомеля

«__» _____ 2020 р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію студентці

Туцькій Світлані Анатоліївні

1. Тема дисертації: «Особливості делігніфікації обгортки кукурудзи з отриманням напівфабрикатів для паперу»

науковий керівник дисертації Червопкіна Романія Іванівна, доцент, к.т.н.,
 затверджені наказом по університету від «3» листопада 2020 р. № 3207-с

2. Термін подання студентом дисертації: «13» грудня 2020 р.

3. Об'єкт дослідження: процеси одержання волокнистих напівфабрикатів із обгортки качанів кукурудзи натронним, натронно-содовим, нейтрально-сульфітним та лужно-спиртовим способами варіння.

4. Предмет дослідження: способи делігніфікації обгортки качанів кукурудзи; умови варіння сировини; фізико-механічні показники отриманих лабораторних зразків паперу; аналіз щолоків після варіння.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити: дослідити способи делігніфікації та вплив основних технологічних факторів, тривалості варіння та витрат активного луку, на показники якості волокнистих напівфабрикатів, отриманих з обгортки качанів кукурудзи; виготовити пакувальні види паперу.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: хімічний склад обгортки качанів кукурудзи; мікроскопічна будова сировини; показники якості волокнистих напівфабрикатів та зразків паперу із обгортки качанів кукурудзи.

7. Орієнтовний перелік публікацій:

1. XIX Міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих вчених “Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання” (25-26 листопада 2020 р. м. Київ) / Укладач Я.М. Корнієнко. – К.: «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2020. – 299 с
2. XVII Міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих вчених “Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання” (25-26 листопада 2019 р. м. Київ) / Укладач Я.М. Корнієнко. – К.: «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2019. – 187 с

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1.	Вибір теми магістерської дисертації (з науковим керівником) та затвердження її на засіданні кафедри	25.10 – 28.10	
2	Розроблення змісту (плану) магістерської дисертації	27.10 – 31.10	
3	Літературний огляд за темою дослідження та аналіз	01.11 – 10.11	
4	Обґрунтування методики проведення досліджень	09.11 – 12.11	
5	Підготовка експериментальної частини та погодження його змісту з науковим керівником	12.11 – 03.12	
6	Оформлення ілюстративного матеріалу	25.11 – 05.12	
7	Розроблення розділу стартап	06.12 – 10.12	

8	Оформлення магістерської дисертації та подача науковому керівнику	10.12 – 13.12	
---	---	---------------	--

9. Дата видачі завдання _____

Студент _____ С. А. Туцька

Науковий керівник дисертації _____ Р. І. Черьопкіна

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація: 90 стор., 31 рис., 29 табл., 37 першоджерел, 2 додатки

Актуальність теми: використання альтернативної недеревної сировини у вигляді обгорток качанів кукурудзи для розширення сировинної бази отримання волокнистих напівфабрикатів для целюлозно-паперової промисловості України.

Мета і задачі дослідження: одержання волокнистих напівфабрикатів із обгорток кукурудзи з метою використання їх для виробництва обгорткового паперу, паперу для пакування текстильних матеріалів та виробів, а також паперу для зошитових обкладинок. Дослідити способи делігніфікації та вплив основних технологічних факторів, тривалості варіння та витрат активного лугу, на показники якості волокнистих напівфабрикатів, отриманих з обгорток качанів кукурудзи.

Об'єкт дослідження: процеси одержання волокнистих напівфабрикатів із обгорток качанів кукурудзи натронним, натронно-содовим, нейтрально-сульфітним та лужно-спиртовим способами варіння.

Предмет дослідження: способи делігніфікації обгорток качанів кукурудзи; умови варіння сировини; фізико-механічні показники отриманих лабораторних зразків паперу; аналіз щолоків після варіння.

Методи дослідження: приготування варильних розчинів проводили за стандартними методиками. Для варіння використовували кислототривкі автоклави, які завантажували у гліцеринову баню. Також варіння проводили у колбах зі зворотнім холодильником за атмосферного тиску.

Для визначення якісних показників отриманих волокнистих напівфабрикатів використовували стандартні фізико-механічні, фізико-хімічні та хімічні методи. Вихід волокнистих напівфабрикатів визначали гравіметричним методом.

Наукова новизна одержаних результатів: досліджено вплив способу варіння та технологічних умов на отримання волокнистих напівфабрикатів з обгорток качанів кукурудзи для використання їх у виробництві обгорткового

паперу, паперу для упаковки текстильних матеріалів та виробів та для зошитових обкладинок. Встановлено вплив тривалості та способу варіння на вихід, процес розмелювання та на фізико-механічні показники волокнистих напівфабрикатів.

Практичне значення одержаних результатів: дослідження дають можливість використання нового виду сировини для виробництва первинного волокна, за рахунок його доступності, екологічності та економічної ефективності утилізації відходів.

Розроблено та обґрунтовано режими делігніфікації, за яких одержано волокнисті напівфабрикати із обгорток качанів кукурудзи різними способами варіння, які можна використовувати для виготовлення пакувальних видів паперу.

Публікації: за темою опубліковано 3 тез.

НЕДЕРЕВНА РОСЛИННА СИРОВИНА, ОБГОРТКИ КАЧАНІВ КУКУРУДЗИ, НАТРОННЕ ВАРІННЯ, НАТРОННО-СОДОВЕ ВАРІННЯ, НЕЙТРАЛЬНО-СУЛЬФІТНЕ ВАРІННЯ, ЛУЖНО-СПИРТОВЕ ВАРІННЯ, ВОЛОКНИСТІ НАПІВФАБРИКАТИ, ОБГОРТКОВИЙ ПАПІР, ПАПІР ДЛЯ ПАКУВАННЯ ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ВИРОБІВ, ПАПІР ДЛЯ ЗОШИТОВИХ ОБКЛАДИНОК

ABSTRACT

Master's thesis: 90 p., 31 fig., 29 tab., 37 sources, 2 addition

Elevance of the theme: the use of alternative cheap raw materials in the form of wrappers of corn cobs to expand the raw material base of the pulp and paper industry of Ukraine.

Purpose and objectives of the research: to obtain fibrous semi-finished products from corn wrappers in order to use them for the production of wrapping paper, paper for packaging textiles and products, as well as paper for notebook covers. Investigate the influence of cooking duration, consumption of active alkali and method of delignification on the quality indicators of fibrous semi-finished products from corn cob wrappers.

Object of study: processes of obtaining fibrous semi-finished products from corn cob wrappers by soda, soda-soda, neutral-sulfite and alkaline-alcohol methods by cooking.

Subject of research: methods of deliginization of corn cob wrappers; cooking conditions of raw materials; physical and mechanical parameters of the obtained laboratory samples of paper; analysis of cheeks after cooking.

Methods of research: preparation of cooking solutions was performed according to standard methods. Acid-resistant autoclaves were used for cooking and loaded into a glycerin bath. Cooking was also carried out in reflux flasks.

Scientific novelty of the obtained results: physico-chemical and chemical methods were used to determine the quality of the obtained fibrous semi-finished products. The yield of fibrous semi-finished products was determined by gravimetric method.

The practical significance of the results obtained: the influence of conditions and method of cooking on the production of fibrous semi-finished products from corn cob wrappers for their use in the production of wrapping paper, paper for packaging textiles and products and for notebook covers. The influence of the duration and method of cooking on the yield, grinding process and on the physical and mechanical properties of

fibrous semi-finished products has been established.

Practical significance of the obtained results: research provides an opportunity to introduce new raw materials for the production of cellulose fiber, which is almost not produced by the pulp and paper industry of Ukraine, due to its availability and economic efficiency of production.

The modes under which fibrous semi-finished products from corn wrappers are obtained by various methods of cooking, which can be used for paper production, have been developed and substantiated.

Publications: 2 tases.

NON-WOOD PLANT MATERIAL, CORNHUSKS, SODA BOILING, SODA-SODIC BOILING, NEUTRAL-SULFITE BOILING, ALKALINE-ALCOHOL BOILING, FIBROUS RAW PRODUCTS, WRAPPING PAPER, PAPER FOR PACKAGING OF TEXTILE MATERIALS AND PRODUCTS, PAPER FOR NOTEBOOK COVERS

ЗМІСТ

ВСТУП.....	12
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	14
1.1 Дослідження відходів кукурудзи з метою переробки їх на волокнисті напівфабрикати.....	14
1.2 Дослідження інших видів недеревної рослинної сировини для отримання волокнистих напівфабрикатів	29
1.3 Отримання нанокристалічної целюлози із відходів однорічних рослин	32
1.4 Використання алкголізу під час делігніфікації рослинної сировини	34
2 МЕТОДИ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ	36
2.1 Методика визначення хімічного складу обгортки качанів кукурудзи	36
2.2 Методика проведення натронного варіння в автоклавах.....	37
2.3 Методика проведення натронно-содового варіння	39
2.4 Методика проведення нейтрально-сульфітного варіння	40
2.5 Методика проведення мацерації.....	41
2.6 Методика проведення натронного варіння в колбах.....	41
2.7 Методика проведення лужно-спиртового варіння в колбах.....	41
2.8 Методика проведення аналізу вихідних розчинів та відпрацьованих щолоків	42
2.9 Методика розмелювання волокнистих напівфабрикатів та виготовлення лабораторних зразків відливків	42
2.10 Методика визначення фізико-механічних показників одержаних волокнистих напівфабрикатів	42
2.11 Дослідження фізико-механічних показників лабораторних зразків паперу, отриманих із волокнистих напівфабрикатів з обгортки кукурудзи	43
3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	44
3.1 Хімічний склад обгортки качанів кукурудзи	44
3.2 Одержання волокнистих напівфабрикатів із обгортки качанів кукурудзи натронним, натронно-содовим та нейтрально-сульфітним способами делігніфікації	

за підвищеного тиску	45
3.3 Одержання волокнистих напівфабрикатів із обгортки натронним способом делігніфікації з мацерацією за атмосферного тиску.....	52
3.4 Одержання волокнистих напівфабрикатів із обгортки лужно-спиртовим способом варіння з мацерацією за атмосферного тиску	53
3.5 Порівняння способів отримання волокнистих напівфабрикатів з обгортки качанів кукурудзи.....	56
3.6 Аналіз вихідних розчинів та відпрацьованих щолоків	59
3.7 Результати мікроскопічних досліджень отриманих волокнистих напівфабрикатів.....	63
3.8 Дослідження фракційного складу волокнистих напівфабрикатів	64
3.9 Дослідження зразків паперу, виготовлених з отриманих напівфабрикатів з обгортки кукурудзи різними способами.....	67
3.9.1 Дослідження лабораторних зразків обгорткового паперу	67
3.9.2 Дослідження лабораторних зразків паперу для упаковки текстильних матеріалів та виробів.....	69
3.9.3 Дослідження лабораторних зразків паперу для зошитових обкладинок	71
4 СТАРТАП ПРОЕКТ	73
4.1 Ідея стартап-проекту	73
4.2 Аналіз ринкових можливостей	74
4.3 Аналіз зовнішнього середовища.....	76
4.4 Аналіз внутрішнього середовища	79
4.5 Визначення базової стратегії конкурентної поведінки	80
4.6 Висновки до розділу	80
ВИСНОВКИ.....	81
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	83
ДОДАТОК А.....	87
ДОДАТОК Б	99

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ВНФ – волокнистий напівфабрикат

ЦПП – целюлозно-паперова промисловість

НДРС – недеревна рослинна сировина

ЦРА – центробіжно-розмелювальний апарат

ЛА-1 – листовідливний апарат

Абс. сух. сировина – абсолютно суха сировина

НКЦ – нанокристалічна целюлоза

ДДВ – деіонізована дистильована вода

ВТ – високий тиск

НТ – низький тиск

ЦВВ – целюлоза високого виходу

ВСТУП

Целюлоза є поновлюваною, нетоксичною і найбільш поширеною органічною сполукою в світі. Щороку із рослинної сировини отримується приблизно 1010 т целюлози. Однорічні рослини містять у своєму складі близько 33 % клітковини, деревина – біля 50 %, а бавовна на 90 % складається з целюлози [1].

Целюлоза складається з 44...45 % вуглецю, 6...6,5 % водню і приблизно 50 % кисню. Целюлоза має безліч традиційних застосувань у виробництві паперу, текстильних матеріалів, фармацевтичних і косметичних продуктів, має місце у харчовій промисловості та у виробництві адгезивів.

Паперова промисловість стикається з проблемою ширшого використання вторинних волокон і більш строгих вимог до якості кінцевої паперової продукції. Вторинні волокна за своєю природою знижують якість паперу, особливо його міцність.

Міцність паперу – це результат міцності окремих волокон плюс міцність зв'язків між цими волокнами. Міцність може бути збільшена шляхом очищення маси; проте перероблені волокна, зазвичай, не очищають, щоб уникнути більш високої деградації цих волокон. Отже, добавки зазвичай використовуються для посилення міцності паперу.

Для покращення властивостей паперу із макулатури вченими запропоновано додавати в масу нановолокна целюлози, отримані з листя кукурудзи [2].

Технологічні та екологічні проблеми, що виникають в процесі одержання целюлози потребують нових технічних рішень, включаючи вирішення проблеми сировинної бази. Саме її відсутність є основним бар'єром для збільшення обсягів целюлозно-паперового виробництва. Тому необхідно здійснювати пошук нових і розширити використання вже відомих джерел волокнистої сировини. Такими джерелами сировини може бути недеревна рослинна сировина (НДРС) та в першу чергу відходи сільського господарства [3].

Основною перевагою подібної рослинної сировини є її щорічна відновлюваність і можливість перероблення як відомими лужними способами

делігніфікації, так і окисно-органосольвентними [4]. Перероблення НДРС на волокнисті напівфабрикати (ВНФ) для виробництва картонно-паперової продукції пов'язане з особливостями її анатомічної будови і хімічного складу рослинної сировини. Крім того і вимогами до якості одержаного напівфабрикату і основними техніко-економічними показниками відповідного способу делігніфікації [5].

Тому метою даної роботи є вивчення можливостей використання обгорток качанів кукурудзи в якості сировини для отримання волокнистих напівфабрикатів з потенційним використанням їх для виробництва пакувальних видів паперу.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Дослідження відходів кукурудзи з метою переробки їх на волокнисті напівфабрикати

До продукції картонно-паперової промисловості належить величезне різноманіття товарів. Особливе місце займають паперові пакети, картонні коробки та ящики, які застосовуються для пакування і транспортування різного роду виробів з будь-яких сфер людського життя. Це і продукти харчування, і лікарські засоби, і побутова техніка, продукція текстильної промисловості, а також хімічні товари та багато інших.

Споживання паперу та картону на душу населення в Україні становить близько 31,7 кг. В деяких країнах пострадянського простору та Європі цей показник є значно вищим і складає 53,8 та 135 кг відповідно. Середній показник споживання картонно-паперової продукції у світі тримається на рівні 54 кг на душу населення [6].

У наш час Україна не має власного виробництва первинних волокнистих напівфабрикатів (целюлози, ХТММ та ДМ), із-за недостатньої деревної сировинної бази. Для того, щоб не залежати від імпортованої сировини та запустити своє виробництво необхідно шукати альтернативні джерела. Прикладом придатної для переробки на ВНФ сировини можуть бути відходи кукурудзи.

У 2011 році асоціація «УкрПапір» підписала меморандум з держадміністрацією Києва про співпрацю для будівництва целюлозного заводу, основним напрямком якого буде переробка однорічних рослин [6]. Економічно обгрунтовано, що використання НДРС для виробництва паперу та картону дозволить Україні збільшити показник споживання даної продукції до 100 кг на душу населення [6].

Науковцями з Національного технічного університету України «Київського політехнічного інституту ім. Ігоря Сікорського» було проведено значну кількість досліджень у сфері використання відходів сільськогосподарської промисловості для переробки їх на целюлозу. Було досліджено стебла кукурудзи, які за своїм

хімічним складом досить близькі до деревини листяних порід (вміст целюлози 41,6%, лігніну – 17,9%, смол, жирів та восків – 3,5 %, пентозанів – 25,6 %, а золи – 4,7 %), а тому є придатними для використання у целюлозо-паперовій промисловості. Для отримання ВНФ зі стебел кукурудзи було застосовано органо-сольвентний метод делігніфікації, а саме лужно-сульфітно-спиртове варіння. Суть способу полягала в термічній обробці сировини водно-етанольним розчином сульфіту та гідроксиду натрію з додаванням антрахінону в якості каталізатора. Отримано оптимальні умови варіння: температура обробки 170 °С, тривалість 60 хв. Відливи ВНФ за таких умов мали найкращий вихід (63,9 %), ступінь делігніфікації та показники якості. Експериментально було підтверджено, що органосольвентна целюлоза зі стебел кукурудзи може використовуватись для виробництва паперу для гофрування та паперу для друку [6].

Вченими з Кубанського державного технологічного університету, який розташований в Краснодарі, було досліджено відходи від переробки кукурудзи [7]. Науковцями виявлено, що продукти переробки даної сировини використовуються як корм чи підстилка для тварин, для виготовлення дерево-волокнистих плит, лаки, фарби чи добавка до цементу, як лікарські засоби, як біопаливо, а також як ксиліт, желе та сиропи.

Аналіз науково-технічної інформації показав, що в даний час у деяких країнах Європи стержні кукурудзяних качанів служать паливом, в США – сировиною для виробництва целюлозного етанолу. В Єгипті відходи переробки кукурудзи використовують в фермерських господарствах як корм, паливо, підстилку для тварин. Однак в більшості країнах, вони не знаходять застосування і залишаються на полях або спалюються.

Вченими було визначено хімічний склад стержнів кукурудзяних качанів. Відповідно до отриманих даних: зольність знаходиться в межах 0,27...0,95 %, вміст целюлози складає приблизно 35,5 %, геміцелюлоз міститься 33,6...40,73 %, лігнін займає 16,62...21,68 %, а вміст екстрактивних речовин коливається від 5,99 % до 9,73 % [7].

Науковцями, які займаються переробленням відходів кукурудзи

запропоновано спосіб отримання целюлозної маси зі стебел кукурудзи [8]. Варіння проводили за співвідношення водного розчину реактиву до матеріалу стебел кукурудзи, рівному від 3:1 до 6:1, за температури 120...200 °C протягом 1,5...4 год. У результаті було отримано високоякісну целюлозну масу, підвищено екологічну безпеку процесу та його економію.

Встановлено, що стебло кукурудзи має елементарні волокна довжиною 1...4 мм, шириною 20...40 мкм і товщиною 5...10 мкм [8].

В якості варильних агентів вчені використовували NaOH, Na₂SO₃, Na₂S і Na₂CO₃, а в якості реагентів для вибілювання – гіпохлорити натрію та кальцію.

Були отримані волокнисті напівфабрикати з виходом 21...35 %, 26...41 %, 23...38 % та 25...32 % згідно зі способами варіння.

Використання стебел кукурудзи в якості сировини для отримання паперової маси дозволяє виключити імпорт деревної сировини, заощадити іноземну валюту, збільшити дохід від сільського господарства і сприяти виготовленню високоякісного паперу.

Також, багатьма вченими з різних країн досліджувалися інші способи використання відходів кукурудзи. Найбільшу увагу приділяли переробці даної сировини на біопаливо.

В Україні з продуктів переробки кукурудзи на зерно переважно виробляють тверді біопалива: прямокутні і круглі тюки, гранули та брикети. Також в тестовому режимі були спроби застосування такої біомаси в якості субстрату для біогазових установок. Значні обсяги переробляють в США, зокрема, сучасні технології дозволяють отримувати з цієї біомаси біоетанол [9].

Деревна біомаса може використовуватися для виробництва енергії в різних масштабах, включаючи великі проекти з вироблення електроенергії, ТЕЦ або невеликі теплові проекти [10]. До джерел деревної біомаси належать наступні: відходи целюлозно-паперової промисловості та лісництва, сільськогосподарські відходи, енергетичні культури та міські деревні відходи.

Загальна посівна площа кукурудзи станом на 2019 рік в Україні становить близько 4,9 млн га [11]. Цінними для ЦПП відходами від переробки рослини

кукурудзи на зерно є листя – 7...8 %, стебло – 35...40 %, стрижень або качан – 5...6 % та обгортки – 4...6 % [12]. З відходів, що утворилися ще на полі одержують соломку, яка складається переважно із стебел і листя кукурудзи. До «вторинних відходів» належать качани і листя, які видаляються в процесі обмолочення кукурудзи. Їх застосовують, як корм для тварин або в якості твердого біопалива.

Хімічний склад обгортки кукурудзи, що наведено в таблиці 1.1 [13], дозволяє розглядати їх в якості сировини для одержання волокнистого напівфабрикату. Показники хімічного складу одержано після ознайомлення зі статтею в журналі «Environmental engineering and management journal» [13].

Відсотковий вміст компонентів коливається в широких межах, в залежності від сорту кукурудзи [14].

Таблиця 1.1 – Хімічний склад обгортки качанів кукурудзи

Рослинний компонент	Відсотковий вміст від маси абс. сух. сировини
Целюлоза	28...31 %
Лігнін	10...17 %
Пентозани	20...22 %
Зола	5...7 %

Науковцями досліджено та розроблено способи отримання целюлозної маси зі стебел кукурудзи. Для цього використовували вісім сортів кукурудзи: зубовидну кукурудзу, тверду кукурудзу, цукрову кукурудзу, повітряну кукурудзу, борошністу кукурудзу, крохмалисту цукрову кукурудзу, кукурудзу воскової стиглості і м'яку кукурудзу, в залежності від форми і властивостей зерна [15].

Вчені встановили, що за хімічним складом стебла кукурудзи містять більше геміцелюлоз та меншу кількість лігніну в порівнянні з деревиною. Елементарні волокна стебла кукурудзи мають довжину 1...4 мм, ширину 20...40 мкм і товщину 5...10 мкм [15].

Науковці розробили спосіб отримання целюлозної маси зі стебел кукурудзи, що включає етапи подрібнення, варіння, розмелювання паперової маси,

формування паперу та його сушіння за різних умов, з додатковими процесами вибілювання.

Варіння проводилося за підвищеного тиску, оскільки делігніфікація за атмосферного тиску не забезпечувала задовільне проварювання стебел кукурудзи, що призводило до значних витрат варильного реагенту.

За сульфатного варіння використовували водний розчин NaOH і Na_2S . Сульфітне варіння проводили за допомогою водного розчину Na_2SO_3 і Na_2CO_3 . За натронно-сульфітного варіння використовували водний розчин NaOH , Na_2CO_3 і AQ (антрахінон), а натронне варіння передбачало використання лише водного розчину NaOH .

Варіння під невеликим тиском проводиться за наступних умов: тривалість – 1,5...4 год; температура – 120...200 °C; гідромодуль в діапазоні від 3:1 до 6:1.

В якості вибілюючих реагентів використовували гіпохлорит натрію (NaClO) і гіпохлорит кальцію ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$).

В якості порівняння провели делігніфікацію за атмосферного тиску: 100 г стебел кукурудзи обробляли NaOH з концентрацією 10 % і Na_2SO_3 з концентрацією 15 % за температури 150 °C протягом 2, 3 і 4 годин відповідно.

Після фільтрації отриманої маси, залишок витримували у воді для нейтралізації приблизно протягом однієї доби і сушили за 80 °C протягом 5 діб. Отриманий таким чином готовий продукт мав масу 65,4 г, 63,2 г і 62,3 г відповідно. Кількісний вихід становив близько 65 %.

Варіння за підвищеного тиску проводили наступним чином.

1. Натронне варіння. 500 г стебел кукурудзи завантажували у варильний апарат за гідромодуля від 4:1 до 6:1 та проводили обробку за кінцевої температури варіння 150 °C протягом 1,5...4 год.

На першій стадії тиск становив 0...10 кг/см², температура 200 °C. Обробку проводили 15 %-вим розчином NaOH за гідромодулю 4 : 1 та кінцевої температури варіння протягом 1,5 год.

Виявлено, що місця з потовщенням стебла кукурудзи були погано проварені мали властивості, подібні до вихідної сировини, що ускладнювало використання

одержуваного матеріалу в якості целюлозної маси.

Однак на другій стадії способу натронного варіння обробку проводили 20 %-вим розчином NaOH з гідромодулем 6:1 за кінцевої температури протягом 3 год. У результаті відбулося покращення проварювання стебел кукурудзи, що дозволило отримати масу з виходом 21...35 %.

2. Сировину піддавали нейтрально-сульфатній обробці з використанням варильного розчину, що складалася з 28 %-го Na_2SO_3 і 8 %-го розчину Na_2CO_3 .

Гідромодуль складав 6:1, температура варіння – 150 °C, тривалість – 4 год. В результаті стебла кукурудзи добре проварилися, що дозволило отримати волокнисту масу з виходом 26...41 %.

3. Лужно-сульфатне варіння. Варильний розчин складався з 10 %-го NaOH, 20 %-го Na_2SO_3 та 4 %-го Na_2CO_3 , витрати антрахінону становили 0,1 %, гідромодуль варіння – 6:1, тривалість варіння – 3 год, кінцева температура – 150 °C. Вихід целюлози в такому випадку становив близько 23...38 %.

4. Сульфатне варіння. Проводили ті ж процедури, за винятком того, що 500 г стебел кукурудзи піддавали сульфатній обробці з використанням варильного розчину, що складався з 20 %-го розчину NaOH і 15 %-го розчину Na_2S , гідромодуль становив 6:1, тривалість варіння – 1,5 год. Вихід целюлози склав приблизно 25...32 %.

5. Проводили вибілювання гіпохлоритом натрію (NaClO) і гіпохлоритом кальцію ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$) і додавали до них гідроксид натрію і силікат натрію для досягнення значення pH 9...11.

Концентрація целюлозної маси знаходилася в діапазоні 4...6 % за температури 40 °C, і в діапазоні 10...16 % за 35 °C.

Після етапу вибілювання целюлозної маси залишковий лужний компонент екстрагували, досягаючи концентрації целюлозної маси 10...20 % за 45...80 °C протягом 1...2 год.

З отриманої целюлозної маси було виготовлено відливки паперу, показники якості яких наведено в табл. 1.2. Для порівняння також наведено показники якості целюлози із 100 % хвойної деревини [15].

Таблиця 1.2 – Фізико-механічні показники паперу зі 100 % вибіленої целюлози, отриманої зі стебел кукурудзи

Параметри	Натронна целюлоза	Сульфатна целюлоза	Нейтрально-сульфітна целюлоза	Сульфатна з хвойних порід
Питомий об'єм, м ³ /г	2,15	1,87	1,92	2,12
Коефіцієнт розтягування, Н м ² /г	17,52	28,82	23,12	39,4
Показник продавлювання, кПа м ² /г	0,08	0,15	0,12	0,41
Міцність на злам (к.п.п.)	1,33	2	1,67	4,36
Опір роздиранню, мН	0,43	0,41	0,46	2,59

Для поліпшення фізичних властивостей і розширення спектру використання целюлози зі стебел кукурудзи, кожні 40 % зазначених окремих видів целюлози змішували з приблизно 60 % вибіленою сульфатною целюлозою з хвойних порід деревини (ВСЦХД), показники якості яких наведено в табл. 1.3 [15].

Таблиця 1.3 – Фізико-механічні показники паперу з композицією 40:60 %

Параметри	Вибілена натронна целюлоза	Вибілена сульфатна целюлоза	Вибілена нейтрально-сульфітна целюлоза
Композиція – 40 % целюлози із стебла соняшника і 60 % ВСЦХД			
Питомий об'єм, м ³ /г	1,98	1,89	1,98
Коефіцієнт розтягування, Н	32,58	36,27	34,42
Опір продавлюванню, кПа	0,27	0,27	0,29
Міцність на злам (кпп)	77	85	78
Опір роздиранню, мН	1,69	2,08	1,52

Найбільший питомий об'єм виявлено у натронної целюлози, що вказує на те, що її волокна стали дуже м'якими та утворили об'ємну структуру. Випробування міцності на розрив показало, що целюлозна маса, отримана в результаті сульфатного варіння, проявила найбільшу міцність на розрив і найкраще піддалась проварюванню.

Сульфатна целюлоза має найбільший опір продавлюванню і міцність на злам, в той час як целюлоза, яка отримана в результаті нейтрально-сульфітного варіння має найбільшу міцність на розрив.

Науковці з Румунії дослідили стебла кукурудзи в якості сировини для отримання целюлозних матеріалів [16]. Сировину піддавали натронному варінню.

Кукурудза складається з кореня, стебла, листя, качанів і колоса. Після збирання качанів на полі залишаються стебла, листя та колоски, з яких стебла становлять близько 85 %. У кукурудзяних стеблах міститься м'якоть, яка становить до 90 % від обсягу стебла.

Хімічний склад складових частин кукурудзяних стебел, в порівнянні з основними видами деревини представлено у табл. 1.4 [16].

Делігніфікацію проводили за наступних умов: тривалість – 25...40 хв; витрати активного лугу – 12...16 % від маси стебла; температура варіння – 120...160 °С; тривалість варіння – 30...90 хв. Після варіння отриману масу промивали водою. З готового волокнистого напівфабрикату формували відливки.

Таблиця 1.4 – Хімічний склад різних частин кукурудзи і деревини

Сировина	Хімічна складова, %					
	Целюлоза	Лігнін	Пентозани	SiO ₂	Зола	СЖВ
Стебло кукурудзи його складові:	38	18,5	26	—	5,1	6
1. Оболонка	39,4	20,1	25,2	0,81	—	—
2. М'якоть	31,6	17,0	27,3	0,79	—	—

Продовження табл. 1.4

3. Листя	31,3	17,4	21,2	0,7	—	—
Солома пшениці	43,1	17,5	27,7	—	5,3	5,5
Хвойна деревина	48...53	27...33	7...11	—	0,1...0,4	0,5...1,6
Листяна деревина	44...50	18...25	11...20	—	0,2...0,6	0,1...0,6

У табл. 1.5 наведено умови натронного варіння стебел кукурудзи [16].

Таблиця 1.5 – Умови делігніфікації стебел кукурудзи

№	NaOH, %	Температура, °C	Тривалість, хв	Вихід, %
1	12	120	30	55,1
2	12	140	30	47,3
3	12	160	30	41,1
4	12	140	60	42,2
5	12	160	90	40,0
6	14	120	60	39,5
7	14	140	30	38,3
8	14	140	60	35,0
9	14	140	90	31,7
10	14	160	60	32,9
11	16	120	90	33,1
12	16	140	30	32,3
13	16	140	60	30,8
14	16	160	30	29,7

У порівнянні з пшеничною соломою кукурудзяні стебла містять менше

целюлози, більшу кількість лігніну та майже однаковий відсотковий вміст екстрактивних речовин та золи. Найважливішою перевагою кукурудзяних стебел є нижчий вміст лігніну, ніж у деревині. Це означає, що кукурудзяні стебла можна делігніфікувати, використовуючи менше хімікатів, за більш низьких температур та з меншою тривалістю обробки, порівняно з деревиною.

У табл. 1.6 наведено властивості отриманих волокнистих напівфабрикатів зі стебел кукурудзи [16].

Таблиця 1.6 – Властивості отриманих волокнистих напівфабрикатів

Фізико-механічні показники					
№	Показник Каппа	Індекс Розтягування, Н · м/г	Індекс розривання, кПа · м ² /г	Опір площинному стисненню гофру, Н · м ² /г	Опір стиску на короткій відстані, Н · м/г
1	64,4	52,1	2,2	2,40	37,3
2	48,8	60,3	2,5	2,34	36,5
3	45,4	63,2	2,4	2,26	35,5
4	45,7	66,0	2,9	2,22	34,8
5	42,0	68,3	3	2,20	33,5
6	41,8	68,1	2,8	2,14	33,8
7	41,4	67,4	2,8	2,12	33,5
8	35,7	65,0	2,9	2,12	33,0
9	26,8	65,0	3,0	1,84	31,7
10	29,3	64,0	2,8	1,96	32,5
11	30,1	64,0	2,8	2,00	29,5
12	27,5	60,2	2,8	1,94	29,2
13	23,6	60,5	2,6	1,84	27,2
14	21,4	54,0	2,3	1,68	25,4

Недоліком кукурудзяних стебел є нижчий вміст целюлози, високий вміст екстрактивних речовин та золи.

Геміцелюлози – це полісахариди, які відрізняються від целюлози тим, що містять в своєму складі кілька видів сахаридних ланок (D-ксилоза, D-маноза, D-глюкоза, L-арабіноза та ін.). Це розгалужені полімери (аморфні) і більш короткі ланцюга (ступінь полімеризації до 200) в порівнянні з целюлозою. Моносахариди, які утворюють структури геміцелюлоз, складаються з гексозних цукрів, що містять глюкозу, манозу і галактозу, і пентоз, що містять арабінозу і ксилозу, і можуть також забезпечувати різні кількості уронових кислот і дезоксигексози в деяких типах овочів.

У конкретному випадку качанів кукурудзи вважається, що ксилан зазвичай має хімічну структуру, утворену 4-О-метил-D-глюкуроною кислотою, L-арабінозою і D-ксилозою у співвідношенні 2:7:19. В останні роки з'явилися докази того, що арабіноксилани (ксилан, який має велику кількість залишків в бічних ланцюгах арабінози), що містяться в зернах злаків, зв'язані в клітинній стінці шляхом поперечного зшивання, що відбувається шляхом етерифікації диферилової кислоти, та шляхом утворення комплексів з білками. Ці структури будуть відповідальні за труднощі вилучення і очищення ксилану і час перетравлення зернових злаків. Було проведено кілька досліджень, що показують процеси виділення геміцелюлоз і взаємозв'язок між рівнями целюлози і геміцелюлоз у властивостях паперу.

Вміст геміцелюлоз надзвичайно важливий в процесах виготовлення паперу, оскільки вони легко набухають та не сильно пошкоджуються або руйнуються в ході розмелювання.

Бразильськими вченими досліджено качани кукурудзи на вміст у них геміцелюлоз, а також визначили їх вплив на паперотворні властивості волокон, отриманих з даної сировини [17].

Спочатку качани кукурудзи піддавалися впливу сонячного світла протягом 48 годин, для висихання. Потім вони були подрібнені на млині і класифіковані через серію сит. Фракцію, яка утримується між ситами 40 меш і 60 меш, піддавали

різним обробкам, як описано нижче. Вуглеводний склад сировини визначали високоефективною аніонообмінною хроматографією з імпульсним амперометричним визначенням після попередньої обробки (30 °C, 1 година) водної 72 % H_2SO_4 з наступним гідролізом 3 % H_2SO_4 в автоклаві (100 °C, 3 год). Твердий залишок після гідролізу розглядали як лігнін Klason відповідно до стандартної процедури. Золю визначали шляхом прожарювання відповідно до стандарту TAPPI T211 om-12. Кислоторозчинний лігнін визначали шляхом вимірювання УФ-поглинання фільтрату при 205 нм. Загальний вміст уронових кислот в гідролізатах сировини вимірювали колориметричним методом за участю 3,5-диметилфенолу. Також визначали вміст ацетильних груп. Подрібнений матеріал піддавали водній екстракції за співвідношення 30 г порошкоподібних кукурудзяних качанів до 1000мл дистильованої води при постійному перемішуванні протягом 12 годин. Потім суміш центрифугували і тверду фазу сушили в кліматичній кімнаті за 23 °C і вологості 50 % протягом 24 годин.

Після водної екстракції матеріал піддавали ліпідній екстракції ацетоном в апараті типу Сокслета, з 6 циклами на годину протягом 3 годин. Після цього його сушили в витяжній шафі протягом 3 годин для випаровування ацетону, а потім залишали в ексикаторі протягом 24 годин. Після сушіння матеріалу його піддавали процесу органосольвентного варіння. Приблизно 10 г зразка диспергували в 1000 мл суміші, що складається з 97 % 1,4-діоксану і 3 % соляної кислоти. Систему перемішували при кімнатній температурі протягом 3 годин. В кінці делігніфікації розчин фільтрували і залишок, що містить геміцелюлози, кілька разів промивали 1,4-діоксаном, а потім дистильованою водою з рН близько 1.

Залишок диспергували в дистильованій воді і потім нейтралізували водним гідроксидом натрію (до 4 %) до досягнення рН = 7,0. Розчин центрифугували і залишок сушили в вакуумі. Солюбілізацію геміцелюлоз проводили лужною обробкою 4 % NaOH порошку кукурудзяного качана за кімнатної температури. Використовували співвідношення 10 г порошку на 200 мл розчину. Система залишалася в слабкому перемішуванні протягом 5 годин. Після вакуумної фільтрації розчин нейтралізували додаванням крижаної оцтової кислоти до

досягнення рН 7,0. На цій стадії спостерігали появу осаду в середовищі, який був віднесений до геміцелюлоз А.

Після центрифугування фракцію геміцелюлоз кілька разів промивали етанолом і потім сушили у вакуумі. Фільтрат, що містить геміцелюлози В, облягали додаванням етилового спирту в пропорції трьох об'ємів етанолу до одного об'єму розчину. Отриманий продукт центрифугували і кілька разів промивали етанолом.

Геміцелюлози додавали у волокнисту суспензію з консистенцією 0,2 % (16 г целюлози) і підтримували при постійному перемішуванні. Весь вміст перемішували протягом 10 хвилин для адсорбції на поверхнях волокон. Випробувані дози геміцелюлоз становили 0 %, 1 %, 2,5 % і 5 % в розрахунку на суху масу і диференціювалися на геміцелюлози А (утворені фракцією геміцелюлоз, отриманої після нейтралізації рН розчину геміцелюлоз лужним) і геміцелюлози В (отриманий після додавання етанолу до отриманого супернатанту дає екстракцію геміцелюлоз А). Щоб перевірити ефект геміцелюлоз, ту ж процедуру виконували без додавання цих вуглеводів.

Сформовані листи поміщали в середовище з відносною вологістю 50 ± 2 % і температурою 23 ± 1 °С. Хімічний склад качана кукурудзи (у відсотках по відношенню до сухої маси) показаний в таблиці 1.7 [17].

Ця сировина визначається вмістом в ньому глюкози, ксилози, арабінози, галактози, манози, ацетильних груп, лігніну, золи, уронової кислоти. Через присутність карбонату натрію аналіз нерозчинного в кислоті лігніну має завищену оцінку; проте отримані значення були скориговані на вміст золи.

Таблиця 1.7 – Хімічний склад сировини

Компонент	Результат, %
Глюкоза	47,1
Ксилоза	28,0
Арабіноза	5,4
Галактоза	2,2

Продовження табл. 1.7

Маноза	0,2
Ацетильні групи	2,9
Уронова кислота	2,2
Лігнін	17,8
Зола	1,2

З рис 1.2 видно, що маса з більш низьким рівнем геміцелюлоз мала більш низький опір дренажу, ніж та, яка містить більш високий вміст цих вуглеводів. Контрольна целюлоза без додавання геміцелюлоз показала 18 °ШР, в той час як ті, в які були додані геміцелюлози А і В, показали максимальне значення 26 °ШР і 25, відповідно, при дозуванні 5 %.

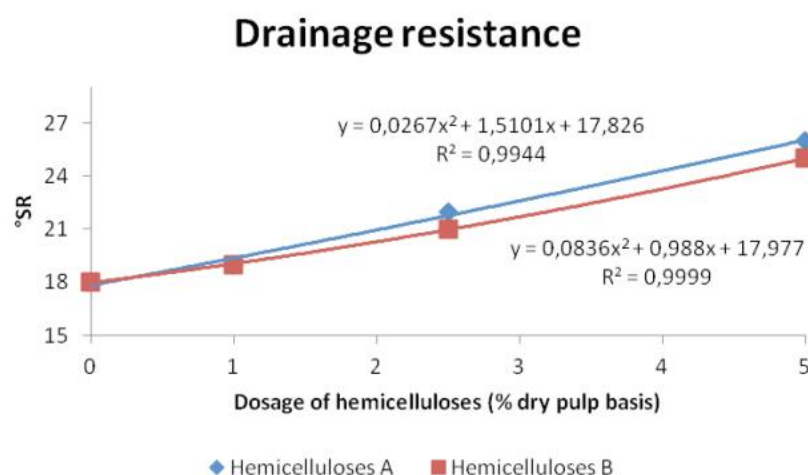


Рисунок 1.1 – Залежність опору дренажу від вмісту геміцелюлози

На рис. 1.2 показано вплив додавання геміцелюлоз на міцність паперу при розтягуванні. Як можна бачити, при збільшенні доз таких вуглеводів міцність на розтягнення також збільшується при дозі 5 % в розрахунку на суху речовину у всіх ситуаціях.

Спостерігалось збільшення цієї властивості на 62,3 % в паперах, в які були додані 5 % геміцелюлози А, також при тому ж дозуванні, додана в целюлозу геміцелюлоза В показала збільшення на 53,4 % [17].

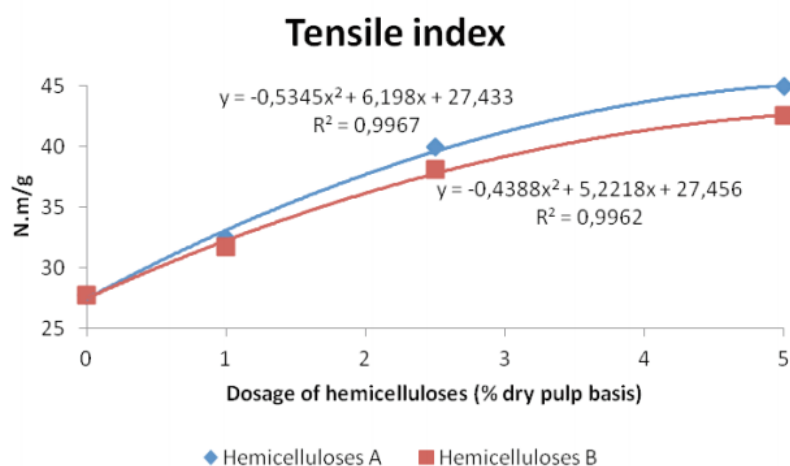


Рисунок 1.2 – Вплив кількості геміцелюози на міцність паперу під час розтягування

На рис. 1.3 показані значення індексу розриву для паперу, виготовленого відповідно до змін в дозуванні геміцелюлоз. Виявлено, також, що папір з більшим вмістом геміцелюлоз є більш щільний та менше вбирає вологи.

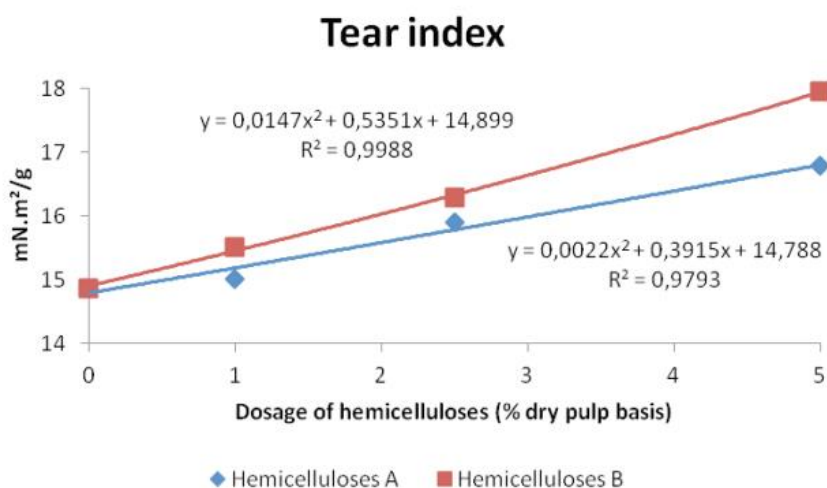


Рисунок 1.3 – Залежність індексу розриву паперу від кількості геміцелюлозної частини

На підставі отриманих результатів можна зробити висновок, що качани кукурудзи є хорошим джерелом геміцелюлоз, також целюлози з більш високими концентраціями геміцелюлоз утворюють папір з меншою пухкістю, підвищеною стійкістю до дренажу і більшою міцністю на розрив. Тобто додавання в композицію

паперу геміцелюлоз, отриманих з качанів кукурудзи, призводить до покращення показників якості паперу.

1.2 Дослідження інших видів недеревної рослинної сировини для отримання волокнистих напівфабрикатів

Пазухіною Г. А. було проведено варіння рисової соломи для отримання целюлозних волокон [18]. Запропонований спосіб делігніфікації складається з двох стадій. На першій стадії проводиться мацерація солом'яної січки водним розчином гідроксиду натрію з концентрацією 20...30 г/дм³ в Na₂O за температури 30...80 °C. Співвідношення маси січки до розчину становить 1:7. Мацерація проводилася протягом 30 хв. Після цього рідку фазу зливали. На другій стадії обробки в масу додавали нагріту воду, підвищували температуру до 96 °C і проводили варіння протягом 2,5 годин.

В залежності від концентрації розчинів та температури вихід целюлози знаходився в межах 49...58 % від маси абсолютно сухої соломи. Вміст золи в целюлозі складав 2,9...5,8 % [18].

Вченими з Уральського державного лісотехнічного університету, на чолі з А.В. Вураско, було проведено аналіз соломи рису з метою подальшої її переробки на волокнисті напівфабрикати. Вихідна сировина мала наступний хімічний склад: целюлоза – 43,6 %, лігнін – 22,3 %, смоли, жири, воски – 5,1 %, зола – 13,7 % [19]. Комплексна переробка включала такі стадії:

1. Екстракція спирто-бензольною сумішшю з подальшим виділенням жирно-воскової фракції з отриманого екстракту. В результаті чого вихід СЖВ становив 4,5 % від маси абс. сух. сировини.

2. Екстракція гарячою водою в присутності 0,3 %-го солянокислого розчину, тривалістю обробки 3 год, відділено водорозчинні елементи, такі як пектини, крохмаль, барвники, що складають у сукупності 12 % від абс. сух. сировини. Отриманий екстракт фільтрували, нейтралізували, упарювали та сушили. Фільтрування дало змогу ефективно відділити діоксид кремнію та практично повністю видалити зольний залишок.

3. Лужна обробка 1N розчином гідроксиду натрію за температури 90 °С тривалістю 60 хв з подальшим осадженням речовини соляною кислотою з метою отримання аморфного діоксиду кремнію. Лужна обробка, крім виділення мінеральних компонентів, призводить до набухання волокон та часткового розпушення складної серединної пластинки між щільно упакованими волокнами зовнішнього шару соломи.

Мікрофотографію соломи рису після описаної вище обробки наведено на рис. 1.4.



Рисунок 1.4 – Мікрофотографія волокнистого матеріалу після вилучення мінеральної частини (збільшення $\times 500$)

Проведені етапи обробки створили передумови для більш глибокої взаємодії з компонентами варильного розчину на наступних стадіях та для ефективної делігніфікації.

4. Окислювально-органосольвентне варіння соломи рису проводили сумішшю, що містила рівні кількості пероксиоцтової (ПОК), оцтової кислоти та пероксиду водню. Гідромодуль варіння складав 10:1, витрати ПОК – 0,3...1,0 г/г абс. сух. сировини, оптимальною витратою варильного розчину була 0,4 г/г, за якої спостерігався високий вихід та ступінь білості отриманих ВНФ. Температура варіння становила 90 °С, а тривалість процесу 90 хв.

У результаті проведеної обробки вченими отримано фізико-хімічні та фізико-

механічні показники напівфабрикатів отриманих з рисової соломи, що наведені в табл. 1.8 і табл. 1.9 відповідно [19].

Таблиця 1.8 – Фізико-хімічні показники ВНФ із соломи рису

Показники целюлози	Значення, %
Вихід ВНФ	87,7
Масова частка у ВНФ:	
лігніну	2,5
α -целюлози	83,5
СЖВ	0,05
золи	0,05

Таблиця 1.9 – Фізико-механічні показники ВНФ із соломи рису

Найменування показника	Значення показника
Маса паперу площею 1 м ² , г	76,7
Щільність, г/см ³	0,65
Набухання, %	700
Розривна довжина, м	4200
Опір роздиранню, мН	160
Опір продавлюванню, кПа	160
Міцність при розтягуванні, МПа	30
Капілярне всмоктування, мм	25
Поглинання при односторонньому змочуванні, г/м ²	127
Білість, %	89,6

Запропонований порядок вилучення компонентів при комплексній переробці рисової соломи дозволяє виділити ряд цінних компонентів – не тільки органічного (СЖВ, водорозчинна фракція, волокнисті продукти), а й неорганічного (діоксид

кремнію) характеру. Це робить отримання целюлози з соломи рису органосольвентним способом економічно доцільним, а також дає можливість застосовувати подібний метод обробки для інших видів сировини

1.3 Отримання нанокристалічної целюлози із відходів однорічних рослин

Виробництвом нанокристалічної целюлози (НКЦ) зайнялися вчені з Австрійської школи інженерії інженерно-хімічного факультету, що в Мельбурні [20]. Для цього дослідниками запропоновано три загальних етапи: делігніфікація, вибілювання та гідроліз. У якості сировини використовували рисове лушпиння з розмірами частинок 75...700 мкм. Отриману делігніфіковану сировину відокремлювали від чорного щолоку та промивали з використанням деіонізованої дистильованої води (ДДВ).

Умови процесу делігніфікації наведено в табл. 1.10 [20].

Таблиця 1.10 – Умови делігніфікації

Процес	P, атм	C _{NaOH} , М	V _{NaOH} , см ³	T, °C	Тривалість, год	Наважка, г	Перемі- шування, об/хв
Високий тиск (ВТ)	5	4,0	80	80	12	10	—
Низький тиск (НТ)	1	4,0	2000	80	12	250	400

Вибілювання проводили наступним чином: по 10 г кожної делігніфікованої сировини поміщали в реакційні ємності об'ємом 500 см³ та змішували з 200 см³ 20 %-го розчину гіпохлориту натрію. Вибілювання тривало 60 хв за температури 60 °C та за постійного перемішування 800 об/хв. По закінченні вибілювання масу промивали дистильованою водою та нейтралізували ацетатним буфером для подальших модифікацій. Умови процесу вибілювання наведено в табл. 1.11 [20].

Таблиця 1.11 – Умови вибілювання

Тиск, атм	C_{NaOCl} , М	V_{NaOCl} , см ³	Т, °С	Тривалість, год	Наважка, г	Перемі- шування, об/хв
1	4,0	200	60	1	10	800

Після вибілювання целюлозну масу піддавали кислотному гідролізу для отримання НКЦ. Приблизно 10 г отриманого зразка змішували з 4 М сірчаною кислотою для перетворення дефібрильованої целюлози до суспензії НКЦ. Гідроліз проводили окремо для обох зразків (після ВТ і НТ).

Отриману суспензію НКЦ десятикратно розбавляли дистильованою водою і нейтралізували буферним розчином. Далі сировину суспензії НКЦ відокремлювали та видаляли воду протягом 30 хвилин з отриманням НКЦ.

Отриману суспензію переносили в пластиковий контейнер з щільно затягнутою пробкою і зберігали в холодильнику за температури 5 °С для подальшого аналізу. Вихід НКЦ становив 62 % (з целюлози за високого тиску) та 51 % (з целюлози за низького тиску) від маси абс. сух. сировини.

У табл. 1.12 наведено хімічний склад вихідної та делігніфікованої сировини, а також НКЦ [20].

Таблиця 1.12 – Хімічний склад початкової і обробленої сировини

Компоненти	Вихідна сировина	Делігні- фікована сировина ВТ	Делігні- фікована сировина НТ	НКЦ ВТ	НКЦ НТ
Целюлоза, %	36,87	61,13	52,25	93,68	75,23
Геміцелюлоза, %	26,43	9,29	11,37	–	5,51
Лігнін, %	19,25	6,79	8,28	–	3,62
Кремній, %	13,06	3,74	6,73	–	2,35
Інше, %	4,39	19,05	21,37	6,32	13,29

Відсотковий вміст целюлози після хімічних модифікацій рисового лушпиння значно збільшується за рахунок видалення аморфних компонентів (геміцелюлози, лігніну, діоксиду кремнію, а також невеликої кількості пектинів та воску, які позначені разом як «інше»). За високого тиску вихід НКЦ більший (93,68 %), ніж за низького (75,23 %).

Це пояснюється тим, що під час делігніфікації за високого тиску відбулося істотне руйнування лігноцелюлозної структури – в результаті чого поліпшується дефібриляція.

Відбувся частковий гідроліз геміцелюлоз та деполімеризація лігнінової складової під час процесу делігніфікації, що спричинило появу сахарів та фенольних сполук, які розчиняються у воді [20].

1.4 Використання алкоголізу під час делігніфікації рослинної сировини

Згідно з літературними джерелами алкоголіз використовують для видалення з рослинної сировини екстрактивних речовин та частини лігніну [21]. Більш поширеним у цій сфері є етанол, оскільки він менш шкідливий, ніж метановий спирт.

Під час обробки рослинної сировини спиртом відбувається гідроліз глікозидних зв'язків полісахаридів та естерних зв'язків між лігніном та вуглеводами з утворенням розчинних алкоголятів лігніну [21].

У лужному середовищі відбувається деполімеризація лігніну з утворенням низькомолекулярних ароматичних фрагментів.

На рис. 1.5 наведено ймовірний механізм деструкції лігніну в умовах алкоголізу [22].

Гідроліз β -О-4-зв'язків лігніну в лужному середовищі можливий лише за високих температур. Гідроліз α -О-4-зв'язків проходить з утворенням проміжного хінонметиду з подальшим приєднанням до нього гідроксильної групи, що наведено на рис. 1.6 [21].

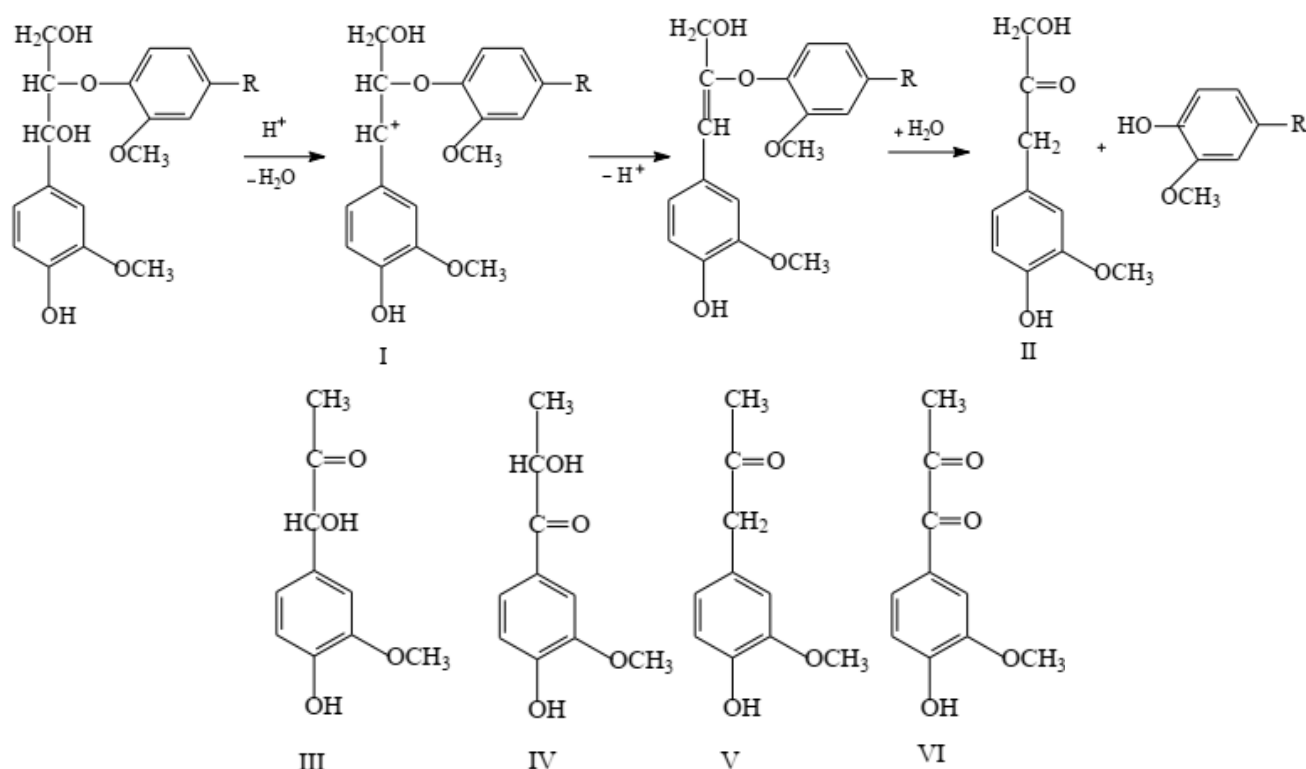


Рисунок 1.5 – Імовірний механізм деструкції лігніну в умовах алкоголізу

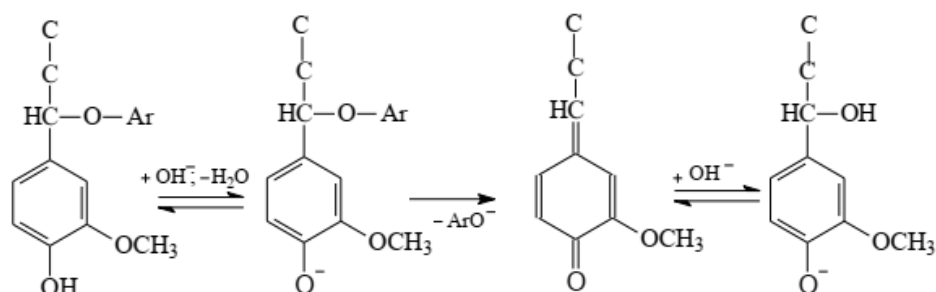


Рисунок 1.6 – Гідроліз α -O-4-зв'язків лігніну в лужному середовищі

У процесі алкоголізу із сировини видаляються продукти деполімеризації лігніну та геміцелюлоз, а целюлозовмісні компоненти стають більш реакційно здатними. Делігніфікуючі властивості спиртів можна суттєво покращити додаванням каталізаторів. За використання лужних каталізаторів полісахариди та продукти їх гідролізу менш піддаються деградації, ніж у випадку використання кислих каталізаторів [22].

2 МЕТОДИ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У якості сировини для досліджень було використано обгортки качанів кукурудзи, з метою отримання волокнистих напівфабрикатів. Перед проведенням дослідження сировину висушували на повітрі, для попередження гниття та почорніння обгортки кукурудзи, а далі подрібнено до розмірів 20...30 мм за допомогою лабораторного ножа та ножиць.

Проведення роботи складалося з наступних етапів:

- визначення хімічного складу сировини;
- варіння натронним, натронно-содовим, нейтрально-сульфідним способами, варіння за атмосферного тиску в присутності спирту;
- мацерація обгортки кукурудзи;
- варіння натронним та лужно-спиртовим способами;
- аналіз відпрацьованих щолоків;
- розмелювання волокнистих напівфабрикатів;
- виготовлення лабораторних відливків целюлози, паперу та картону;
- визначення фізико-механічних показників лабораторних зразків одержаних напівфабрикатів та паперу і картону.

2.1 Методика визначення хімічного складу обгортки качанів кукурудзи

Перший етап роботи полягав у визначенні хімічного складу обгортки качанів кукурудзи. Під час роботи було визначено:

- вологість та зольність сировини;
- вміст речовин, які екстрагуються гарячою водою;
- вміст речовин, які екстрагуються розчином лугу;
- вміст смол, жирів та восків;
- вміст лігніну в рослинній сировині;
- вміст целюлози в рослинній сировині.

Перед початком досліджень рослинну сировину підготували до аналізу. Для цього обгортки кукурудзи подрібнювали до розмірів 3...5 мм за допомогою

спеціального ножа. Для кожного дослідження використовували по дві проби, для більшої точності експериментів.

Наступним кроком було визначення вологості рослинної сировини, яке ґрунтується на визначенні втрати ваги сировини після висушування її в сушильній шафі за температури 100...105 °C [23].

Для визначення вмісту мінеральних речовин в досліджуваній сировині її спалювали та прокалювали в муфельній печі до постійної ваги за стандартною методикою [23].

Далі визначали вміст речовин, які екстрагуються гарячою водою. До них належать крохмаль, пектини, неорганічні солі, деякі низькомолекулярні полісахариди, циклічні спирти, барвники, таніди та ін. Метод визначення таких речовин ґрунтується на екстракції рослинної сировини дистильованою водою під час кипіння, який проводили за стандартною методикою [23].

В рослинній сировині, крім крохмалю, пектинів барвників і танідів, міститься частина геміцелюлоз та низькомолекулярні фракції целюлози, що також належать до екстрактивних речовин. Для їх визначення проводили екстракцію досліджуваної сировини 1 %-вим розчином NaOH згідно зі стандартною методикою [23].

Для визначення вмісту смол, жирів та восків в обгортках кукурудзи користувалися стандартною методикою для визначення речовин, що екстрагуються спирто-бензольною сумішшю [23].

Кількість лігніну в досліджуваній сировині визначали згідно стандарту для визначення масової долі лігніну у однорічних рослин [24].

Наступним кроком було визначення вмісту целюлози в обгортках качанів кукурудзи. Визначення ґрунтується на переводі у розчинений стан лігніну, СЖВ, значної частини геміцелюлоз і мінеральних речовин при дії на сировину спиртового розчину азотної кислоти. Дослідження проводили за стандартною методикою [23].

2.2 Методика проведення натронного варіння в автоклавах

Наступний етап роботи полягав у підготовці повітряно-сухої сировини до

варіння, а саме у визначенні коефіцієнта сухості ($K_{\text{сух}}$), приготуванні варильного розчину певної концентрації та варінні натронним способом за різної тривалості обробки з попереднім просоченням [25].

Варильний розчин готували з використанням розчину NaOH з концентрацією 48,56 % з витратами активного лугу 10 % від маси абс. сух. сировини. Гідромодуль варіння становив 5:1. Приготований розчин було досліджено на вміст загального та активного лугу та виміряно значення рН за стандартною методикою [25].

Процес делігніфікації обгортки качанів кукурудзи проводили з використанням завчасно приготованого розчину для натронного варіння з витратами активного лугу 10 % від маси абс. сух. сировини. Варіння проводили за режимами, які раніше були відпрацьовані на кафедрі Е та ТРП [25]. Процес делігніфікації проводили за однакової кінцевої температури та однакової тривалості просочення, але з різною тривалістю варіння за кінцевої температури. Просочення січки відбувалося впродовж 30 хв з плавним підйомом до кінцевої температури від 80 °С до 130 °С. Варіння за кінцевої температури тривало 15, 30, 60, 90 та 120 хв.

На рис. 2.1 наведено режим варіння сировини.

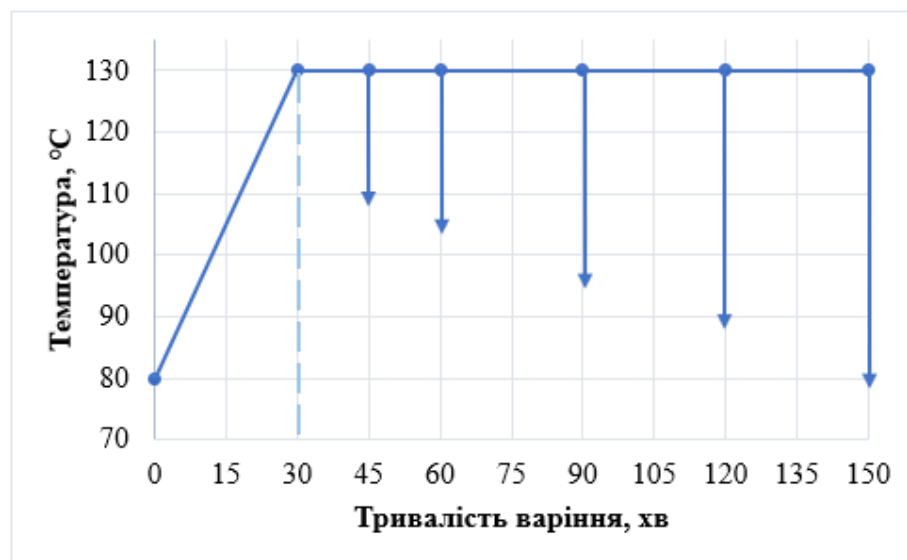


Рисунок 2.1 – Режим варіння січки натронним способом за кінцевої температури 130 °С з попереднім просоченням тривалістю 30 хвилин

Варіння в лабораторних умовах проводилося в кислототривких автоклавах зі сталі об'ємом 0,5 дм³, які занурювалися у гліцеринову баню, заздалегідь нагріту до 80 °С. В автоклави завантажували подрібнену та зважену на технічних вагах сировину 40 г абс. сух. сировини з урахуванням $K_{\text{сух}}$.

Для запобігання спливанню сировини, в автоклави поміщали спеціальні грузи, далі заливали варильний розчин та герметично закривали кришку. Перед установкою кришки було очищено свинцеву прокладку від сторонніх залишків та підготовано гумову прокладку для кращої герметизації.

Варіння відбувалося за однакової кінцевої температури з використанням варильного розчину однієї концентрації, та однакових витрат активного лугу, але за різної тривалості варіння за кінцевої температури. Спочатку відбувалося просочення сировини натронним варильним розчином за умов досягнення температури в гліцериновій бані 80 °С з витратами активного лугу 10 % від маси абс. сух. сировини протягом 30 хв з плавним підйомом температури до 130 °С.

Після закінчення варіння автоклави виймали з гліцеринової бані та охолоджували проточною водою, потім розкручували, відокремлювали відпрацьований щолок від твердого залишку та проводили подальший аналіз. Твердий залишок переносили на сито з сіткою № 40 та промивали проточною водою від відпрацьованого щолоку.

Промиту масу віджимали, зважували на технічних терезах, подрібнювали та відбирали середню пробу для визначення $K_{\text{сух}}$ повітряно-сухої целюлози, потім поміщали у поліетиленовий пакет та визначали вихід целюлози від маси абс. сух. сировини.

Визначення виходу целюлози від маси абс. сух. сировини проводили за стандартною методикою [25].

2.3 Методика проведення натронно-содового варіння

Підготовка сировини до натронно-содового варіння здійснювалася аналогічним методом.

Варильний розчин готували з використанням розчину NaOH з концентрацією

48,56 % та розчину Na_2CO_3 з концентрацією 87,45 % у співвідношенні 70:30 з витратами активного лугу 10 % від маси абсолютно-сухої сировини. Гідромодуль варіння становив 5:1. Приготований розчин було досліджено на вміст загального та активного лугу та виміряно значення рН за стандартною методикою [25].

Процес делігніфікації обгорток качанів кукурудзи та лушпиння соняшника проводився з використанням завчасно приготованого розчину для натронно-содового варіння з витратами активного лугу 10 % від маси абс. сух. сировини. Варіння проводили за режимами, які раніше були відпрацьовані на кафедрі Е та ТРП [25]. Процес делігніфікації сировини проводили за режимом натронного варіння (рис. 2.1).

2.4 Методика проведення нейтрально-сульфітного варіння

Підготовка сировини до нейтрально-сульфітного варіння здійснювалася так само, як у випадку натронного та натронно-содового варіння.

Варильний розчин готували з використанням концентрованого розчину NaOH (48,56 %) та солі Na_2SO_3 . Згідно завдання необхідно приготувати розчин із концентрацією Na_2SO_3 45 г/дм³. Для цього розраховану кількість NaOH (25,8 см³) та Na_2SO_3 (103,5 г) поміщали в мірну колбу і доводили до 2300 см³ дистильованою водою. Гідроксид натрію додавали до розчину в якості буфера, щоб підтримувати співвідношення $\text{NaOH}:\text{Na}_2\text{SO}_3$ – 1:4 з концентрацією 4,5 % із вмістом загального SO_2 26 г/дм³. Гідромодуль варіння становив 5:1. Приготований розчин було досліджено на вміст загального SO_2 [26] та виміряно значення рН за стандартною методикою [25].

Процес делігніфікації обгорток качанів кукурудзи проводили з використанням завчасно приготованого розчину для нейтрально-сульфітного варіння із вмістом всього SO_2 26 г/дм³. Варіння проводили за режимами, які раніше були відпрацьовані на кафедрі Е та ТРП [25].

Процес делігніфікації сировини проводився за режимом натронного та натронно-содового варіння (рис. 2.1).

2.5 Методика проведення мацерації

Розчин для мацерації готували з використанням концентрованого розчину NaOH, який розбавляли до концентрації 15 та 20 г/дм³ в од. Na₂O, тобто з витратами активного лугу 7 та 9 % від маси абс. сух. сировини. Гідромодуль варіння становив 7:1. Приготований розчин досліджували на вміст загального та активного лугу та значення рН за стандартною методикою [25].

Процес мацерації проводили в колбах об'ємом 1 дм³ за температури 96...102 °С протягом 30 хв. Після закінчення обробки рідку фазу зливали (вільне стікання) та проводили подальше варіння за наступних умов:

- 1) лише мацерація;
- 2) мацерація + 30 хв варіння;
- 3) мацерація + 60 хв варіння.

2.6 Методика проведення натронного варіння в колбах

У колбу із сировиною після мацерації заливали нагріту дистильовану воду в кількості 35 % об. від об'єму розчину для мацерації. Варіння проводили протягом 30 та 60 хвилин за кінцевої температури близько 100 °С для обох варіантів, а саме: з витратами активного лугу 7 та 9 % від маси абс. сух. сировини.

Після закінчення процесу делігніфікації відпрацьований розчин зливали та аналізували на вміст загального та активного лугу та значення рН.

2.7 Методика проведення лужно-спиртового варіння в колбах

1) У колбу із сировиною після мацерації заливали суміш нагрітої води в кількості 35 % об. від об'єму розчину для мацерації та етилового спирту в кількості 20 % об. від об'єму нагрітої води. Варіння проводили протягом 30 та 60 хвилин за кінцевої температури близько 100 °С за витрат активного гідроксиду натрію 9 % від маси абс. сух. сировини.

2) У колбу із сировиною після мацерації заливали суміш нагрітої води в кількості 35 % об. від об'єму розчину для мацерації та етилового спирту в кількості 20, 35 та 50 % об. від об'єму нагрітої води. Варіння проводили протягом 30 хвилин

за кінцевої температури близько 100 °С за витрат активного гідроксиду натрію 7 % від маси абс. сух. сировини.

Після закінчення процесу варіння розчин зливали та аналізували на вміст загального та активного лугу та вимірювали значення рН.

2.8 Методика проведення аналізу вихідних розчинів та відпрацьованих щолоків

У вихідних розчинах та відпрацьованих щолоках після натронного, натронно-содового та лужно-спиртового способів варіння визначали загальну та активну лужність, а також значення рН.

У варильному та відпрацьованому нейтрально-сульфітних розчинах було визначено концентрацію загального SO_2 та виміряно значення рН. Дослідження проводили за методикою аналізу нейтрально-сульфітного розчину йодометричним методом [26].

2.9 Методика розмелювання волокнистих напівфабрикатів та виготовлення лабораторних зразків відливків

Наступний етап роботи передбачав проведення та контроль процесу розмелювання волокнистих напівфабрикатів у центробіжно-розмелювальному апараті (ЦРА) до ступеня млива 60 °ШР для отримання лабораторних зразків за стандартною методикою [27]. Визначення ступеня млива під час розмелювання проводилося з використанням приладу СР-2 типу Шоппера-Рігlera відповідно до методики [27].

Із розмелених волокнистих напівфабрикатів виготовляли лабораторні зразки відливків на листовідливному апараті (ЛА-1) масою 75 г/м² з подальшим визначенням їх фізико-механічних показників за стандартною методикою [27].

2.10 Методика визначення фізико-механічних показників одержаних волокнистих напівфабрикатів

Подальший етап наукової роботи передбачав визначення фізико-механічних

показників отриманих волокнистих напівфабрикатів, яке проводили в лабораторії кафедри Е та ТРП, а також на виробництвах ТОВ «Папір-Мал» та ПАТ «Фармак». Всі лабораторні зразки піддавали кондиціюванню. Оскільки їх властивості в значній мірі залежать від вологості навколишнього повітря, тому всі випробування проводили у спеціальних умовах: відносна вологість повітря $65 \pm 2 \%$, температура $20 \pm 5 ^\circ\text{C}$ відповідно до стандарту [28].

Для одержаних волокнистих напівфабрикатів визначали наступні фізико-механічні показники згідно зі стандартними методиками [24]:

- розривну довжину, м;
- опір продавлюванню, кПа;
- опір роздиранню, кН;
- міцність на злом під час багаторазових перегинів, к.п.п.

2.11 Дослідження фізико-механічних показників лабораторних зразків паперу, отриманих із волокнистих напівфабрикатів з обгортки кукурудзи

Наступний етап роботи полягав у пошуку ефективного використання отриманих волокнистих напівфабрикатів з обгортки качанів кукурудзи у виробництві паперу та картону.

Виготовляли обгортковий папір та папір для упаковки текстильних матеріалів, а також для зошитових обкладинок масою $1 \text{ м}^2 85 \text{ г}$.

Досліджувана сировина є мало вивченою, в тому числі і на кафедрі Е та ТРП. Тому після отримання волокнистих напівфабрикатів та виготовлення лабораторних зразків для визначення їх показників міцності, проведено аналіз результатів та прийнято рішення про виготовлення з них паперу.

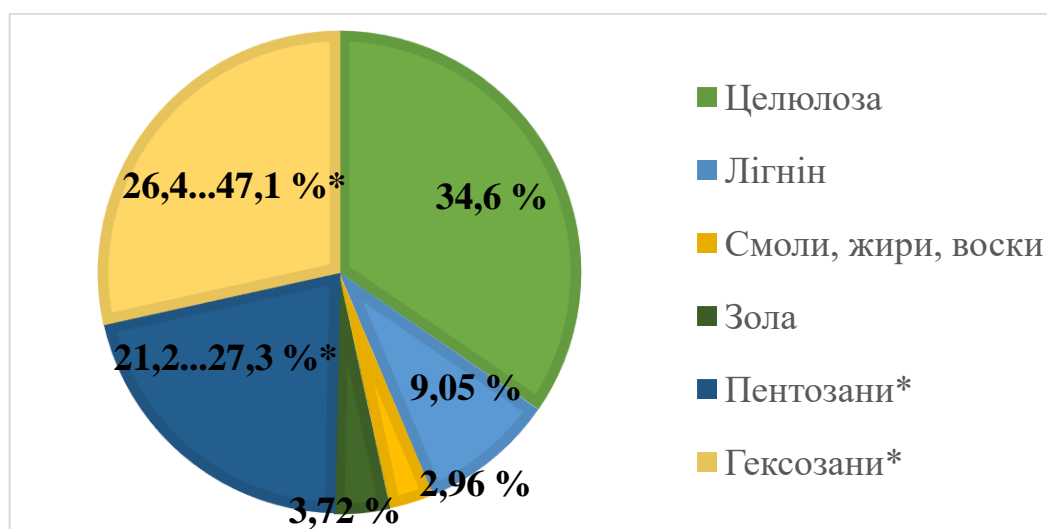
Отримані волокнисті напівфабрикати після натронного, натронно-содового, нейтрально-сульфітного та лужно-спиртового способів варіння піддавали розмелюванню в ЦРА до ступеня млива $45 \dots 60 ^\circ\text{ШР}$ з метою одержання паперу обгорткового, паперу для пакування текстильних матеріалів та виробів, а також для зошитових обкладинок відповідно до стандартів [28, 29, 30].

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Хімічний склад обгортки качанів кукурудзи

Обгортки качанів кукурудзи – це альтернативна щорічно відновлювальна сировина для отримання волокнистих напівфабрикатів з метою використання їх у виробництві паперу чи картону. В нашій країні щороку великі площі засіваються кукурудзою, а отже, після її обмолочення постає проблема утилізації стебла, листя, обгортки качанів рослини. Питання переробки обгортки качанів кукурудзи на волокнисті напівфабрикати недостатньо вивчене, тому метою наукової роботи є вивчення здатності даної сировини до делігніфікації та отримання волокнистих напівфабрикатів.

В результаті першого етапу досліджень визначено хімічний склад обгортки качанів згідно стандартних методик. На рис. 3.1 та в табл. 1 (додаток А) наведено хімічний склад вихідної сировини.



* згідно з літературними даними [18, 19]

Рисунок 3.1 – Хімічний склад обгортки качанів кукурудзи

Як видно із отриманих та літературних даних [18, 19] у досліджуваній сировині міститься велика кількість целюлози та геміцелюлоз, а лігніну порівняно небагато, що дає можливість використовувати обгортки качанів кукурудзи в якості

сировини для отримання волокнистих напівфабрикатів.

За хімічним складом сировина близька до листяних порід деревини. Обгортки характеризуються вмістом близько 80 ... 90 % вуглеводної частини, з якої на долю целюлози припадає близько 35 %, що характеризує її як цінну сировину для отримання ВНФ. До того ж, обгортки качанів кукурудзи містять приблизно в 2,5 рази менше лігніну, ніж листяні породи деревини. Проте вміст золи є дещо вищим – 3,7 ... 7 % [18] порівняно з 0,5 ... 1,5 % для листяної деревини.

Оскільки ця сировина є достатньо целюлозовмісною, тому її піддавали хімічному переробленню з метою отримання волокнистих напівфабрикатів лужними та лужно-спиртовими способами.

3.2 Одержання волокнистих напівфабрикатів із обгортки качанів кукурудзи натронним, натронно-содовим та нейтрально-сульфітним способами делігніфікації за підвищеного тиску

Отримані якісні показники ВНФ, після натронного, натронно-содового та нейтрально-сульфітного способів варіння обгортки кукурудзи в автоклавах, наведено в табл. 2 (додаток А).

На рис. 3.2 наведено залежність виходу волокнистих напівфабрикатів (ВНФ), отриманих різними способами обробки обгортки качанів кукурудзи.

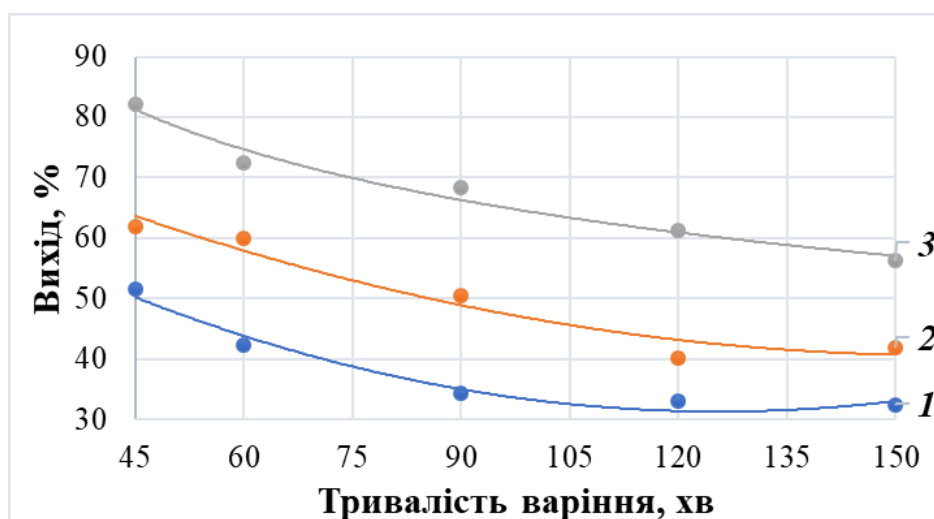


Рисунок 3.2 – Залежність виходу волокнистих напівфабрикатів з обгортки від способу та тривалості варіння: 1 – натронний спосіб; 2 – натронно-содовий спосіб; 3 – нейтрально-сульфітний спосіб обробки

Як видно з графіка, вихід ВНФ за різних способів варіння знижується зі збільшенням тривалості обробки.

Після натронного варіння вихід знаходиться в межах 32,3...51,5 % від вихідної сировини, що характеризує ВНФ як жорстку целюлозу нормального виходу. Це підтверджується отриманими значеннями вмісту залишкового лігніну у ВНФ після натронного варіння. Зі збільшенням тривалості обробки вихід целюлози знижується спочатку більш різко на 8...9 %, а далі залишається приблизно на одному рівні з похибкою в 1 %. Можна зробити висновок, що за більш тривалого варіння, у розчин переходить екстрактивна частина, а також розчиняється більша частина лігніну та низькомолекулярних фракцій целюлози.

В результаті натронно-содового варіння вихід волокнистих напівфабрикатів знаходиться в межах 41,9...62,0 % від вихідної сировини, тому такі ВНФ можна класифікувати як целюлозу високого виходу. Зі збільшенням тривалості делігніфікації обгорток качанів кукурудзи від 45 до 120 хв вихід поступово знижується на 3...10 %, а за тривалості варіння більше 120 і 150 хв залишився майже незмінним (з похибкою в 1 %). Можна зробити висновок, що зі збільшенням тривалості варіння відбувається не тільки делігніфікація, але частково у розчин переходить екстрактивна частина сировини, а також оптимальною тривалістю варіння натронно-содовим способом можна вважати тривалість близько 120 хв.

У випадку застосування нейтрально-сульфітного способу варіння обгорток кукурудзи вихід ВНФ знаходиться в межах 56,3...82,1 % від вихідної сировини, що дає можливість віднести його до напівцелюлози. З тривалістю варіння обгорток вихід напівцелюлози поступово знижується на 4...10 %. В результаті отримано напівфабрикати, які характеризуються як напівцелюлоза та ЦВВ. Можна зробити висновок, що з продовженням обробки сировини даним розчином, у нього переходить екстрактивна частина обгорток і частина лігніну, а целюлозна фракція майже не розчиняється.

Необхідно зауважити, що волокнисті напівфабрикати характеризуються в першу чергу ступенем делігніфікації. Тому, в отриманих ВНФ після делігніфікації всіма способами визначали вміст залишкового лігніну. В табл. 1 (додаток А) та на

рис. 3.3 наведено вміст залишкового лігніну в отриманих різними способами волокнистих напівфабрикатах з обгортки качанів кукурудзи.

Як видно із залежностей рис. 3.3, в результаті використання натронного та нейтрально-сульфітного способів делігніфікації обгортки кукурудзи, вміст залишкового лігніну поступово знижується. Під час натронно-содового способу варіння вміст лігніну спочатку різко зменшується, а потім починає поступово підніматися, що частково можна пояснити осадженням лігніну на волокнах целюлози.

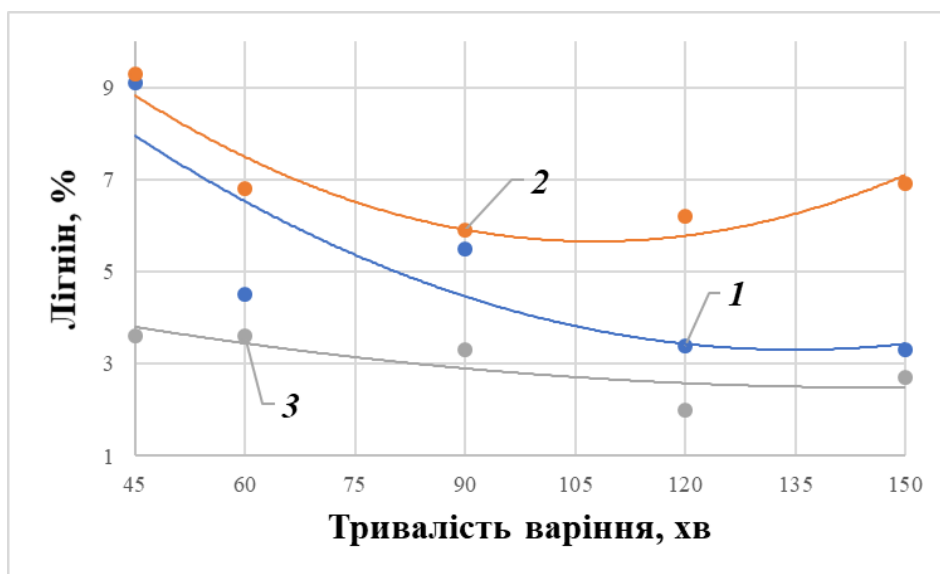


Рисунок 3.3 – Залежність вмісту залишкового лігніну в напівфабрикатах від способу та тривалості варіння: 1 – натронний спосіб; 2 – натронно-содовий спосіб; 3 – нейтрально-сульфітний спосіб обробки

За нейтрально-сульфітного способу варіння у ВНФ залишається найменша кількість лігніну. Якщо порівняти значення за різних способів, але за однакової тривалості, то видно, що натронно-содові волокнисті напівфабрикати містять на 1...3 % більше лігніну, ніж ВНФ, отримані натронним способом. В той же час, залишковий вміст лігніну в напівфабрикатах, одержаних нейтрально-сульфітним способом делігніфікації нижчий на 3...6 % за однакової тривалості обробки.

У вихідній сировині міститься близько 10 % лігніну. Як видно із закономірностей на рис. 3.3, за мінімальної тривалості варіння 45 хв у випадку використання натронного та натронно-содового способів варіння, помітної

делігніфікації обгорток кукурудзи не відбувається. Зі збільшенням тривалості варіння до 60 хвилин натронно-содовим способом вміст лігніну знижується з 9,3 до 6,2 %, тобто на 3,1 %. Це дає можливість віднести такий напівфабрикат до жорсткої целюлози нормального виходу, що також підтверджується показниками виходу ВНФ. Застосування нейтрально-сульфітного способу варіння дозволяє суттєво покращити ступінь делігніфікації волокнистих напівфабрикатів з обгорток кукурудзи навіть за нетривалої обробки 45 хв варіння до 3,6 % залишкового лігніну проти 10 % у вихідній сировини, що дозволяє використовувати саме цей спосіб делігніфікації.

В результаті підвищення тривалості обробки та застосування нейтрально-сульфітного способу варіння, було отримано достатньо добре делігніфікований напівфабрикат, напівцелюлозу, що підтверджується виходом. Таким чином, можна зробити висновок, що відбувся процес глибшої делігніфікації сировини.

Оскільки відомо, що в НДРС міститься підвищений вміст мінеральних речовин, які негативно впливають на показники міцності готового продукту, тому однією з основних задач є максимальне розчинення цієї складової обгорток.

На рис. 3.4 наведено вміст золи в отриманих волокнистих напівфабрикатах з обгорток качанів кукурудзи. Із залежності видно, що тривалість варіння майже не впливає на зольність отриманих ВНФ. За натронного способу делігніфікації зольність знижується приблизно на 50 % у порівнянні з вихідним вмістом золи – 3,72 %. За натронно-содового способу варіння відбувається незначне зниження зольності отриманих матеріалів на 1,0...1,75 %. Таку закономірність можна пояснити тим, що мінеральна частина сировини, основу якої складають сполуки кремнію, здатні розчинятися у більш лужному середовищі. За цим поясненням, найбільш сприятливим середовищем, за зниженням до розчинення золи, є варіння у натронному, а потім у натронно-содовому розчинах.

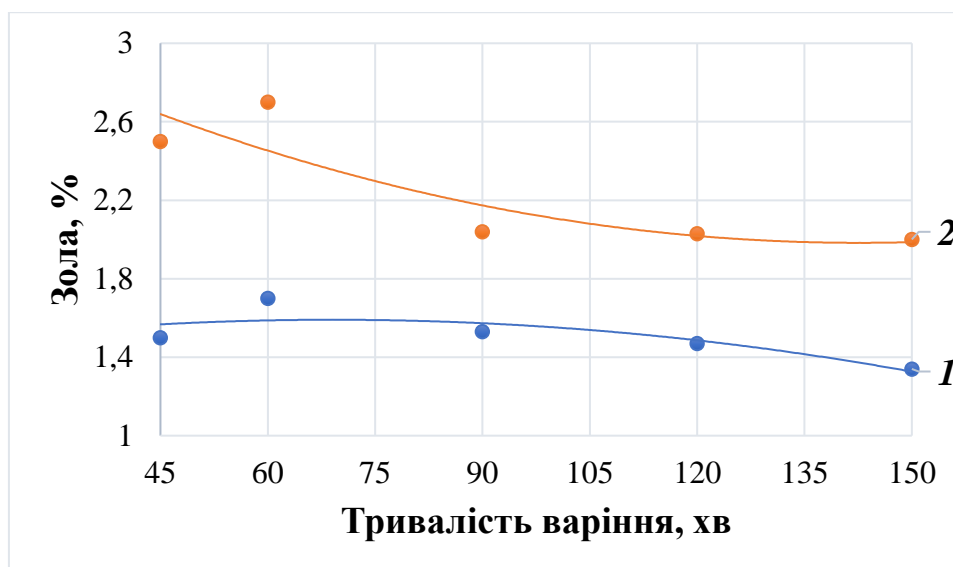


Рисунок 3.4 – Залежність зольності ВНФ від способу та тривалості варіння:
1 – натронний спосіб; 2 – натронно-содовий спосіб

З наведених вище залежностей можна зробити висновок, що зі збільшенням тривалості варіння підвищується ступінь делігніфікації сировини, а також у випадку використання нейтрально-сульфітного способу варіння вміст залишкового лігніну є найменшим, а ВНФ мають кращі показники якості. Це можна пояснити тим, що видаляється більша частина лігніну та мінеральних речовин, які перешкоджають процесам паперотворення.

Для підтвердження отриманих висновків було досліджено показники міцності отриманих волокнистих напівфабрикатів. На рис. 3.5 порівнюються значення показників розривної довжини за різних способів та тривалостей варіння. З рис.3.5 видно, що показники розривної довжини ВНФ, отриманих у ході варіння січки підвищуються для натронного варіння зі збільшенням тривалості обробки. Спочатку від 45 до 90 хв спостерігається значне збільшення значення розривної довжини з 2800 м до 5040 м, що складає близько 45 %, а з подальшим продовженням варіння сировини розривна довжина залишається майже на одному рівні. Це пояснюється тим, що за більшої тривалості варіння розчинення лігніну та мінеральної частини майже не відбувалося. З графіка, також, видно, що за натронно-содового способу делігніфікації, показник розривної довжини підвищується до максимального значення 3720 м за тривалості варіння 90 хв, а далі

починає знижуватись, що пояснюється збільшенням залишкового лігніну у напівфабрикатах, тобто частковим його переосадженням на волокнах.

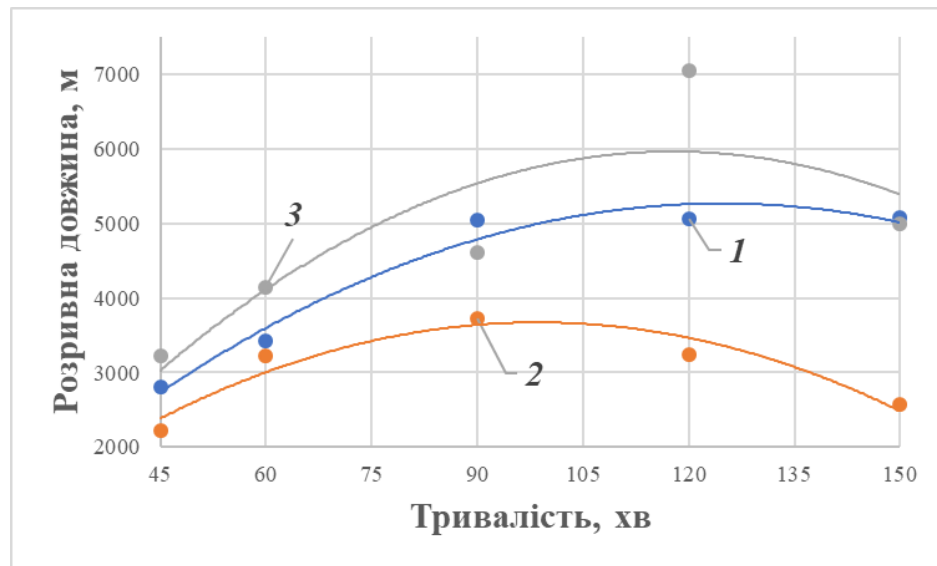


Рисунок 3.5 – Залежність значень розривної довжини ВНФ від способу та тривалості варіння: 1 – натронний спосіб; 2 – натронно-содовий спосіб; 3 – нейтрально-сульфитний спосіб

Залежність показників опору роздиранню отриманих волокнистих напівфабрикатів наведено на рис. 3.6. Із залежності видно, що опір роздиранню збільшується з підвищенням тривалості варіння.

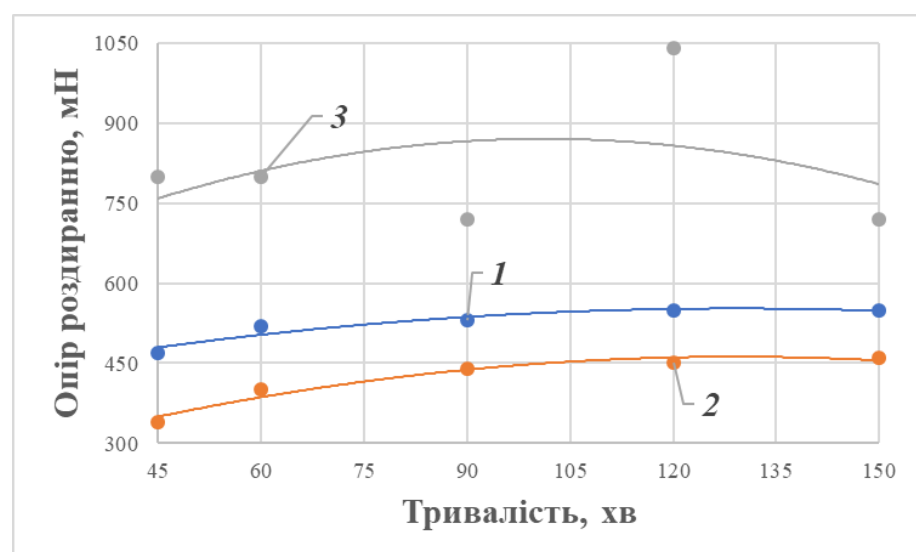


Рисунок 3.6 – Залежність показників опору роздирання ВНФ від способу та тривалості варіння: 1 – натронний спосіб; 2 – натронно-содовий спосіб

Для натронно-содового варіння показник знаходиться в межах 340...480 мН. З продовженням часу обробки обгортки кукурудзи на кожні 30 хв опір роздиранню ВНФ збільшується на 10...30мН, або на 2...20 %.

Зі збільшенням тривалості натронного варіння до 120 хв опір роздиранню отриманих зразків підвищується з 480 до 550 мН, тобто на 9,5 %, а далі залишається незмінним. Це свідчить про те, що оптимальною тривалістю варіння для даного способу є тривалість 120 хв. За однакової тривалості варіння опір продавлюванню натронно-содових напівфабрикатів вищий на 14...25 %.

На рис. 3.7 наведено залежність показника міцності на злом під час багаторазових подвійних перегинів, отриманих ВНФ від способу та тривалості процесу делігніфікації.

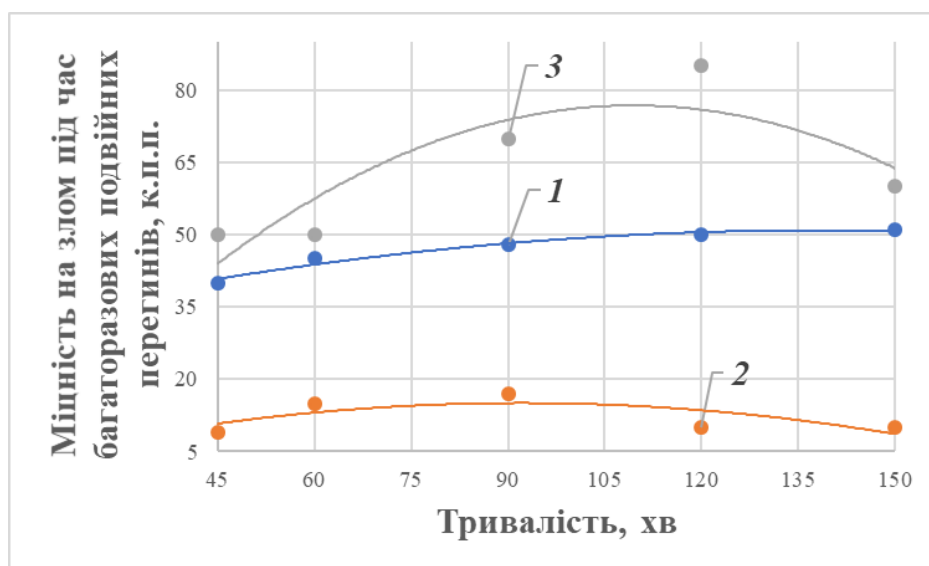


Рисунок 3.7 – Залежність показників міцності на злом під час багаторазових подвійних перегинів ВНФ від способу та тривалості варіння: 1 – натронний спосіб; 2 – натронно-содовий спосіб

Із графіка видно, що для натронного способу варіння, кількість подвійних перегинів отриманих зразків волокнистих напівфабрикатів є значно вищою, ніж для натронно-содової обробки сировини – на 60...65 %. Відомо, що значення цього показника в більшій мірі залежить від гнучкості волокон, що підтверджується доброю делігніфікацією, а також від довжини волокон. Також, зі збільшенням

тривалості делігніфікації на кожні 30 хв, міцність на злом під час багаторазових подвійних перегинів ВНФ із обгортки кукурудзи підвищується на 2...8 к.п.п.

За натронно-содового варіння спостерігається не суттєве підвищення показника міцності на злом до тривалості 90 хв, а далі – зниження. Це можна пояснити більшим вмістом залишкового лігніну в отриманих напівфабрикатах.

3.3 Одержання волокнистих напівфабрикатів із обгортки натронним способом делігніфікації з мацерацією за атмосферного тиску

Одержання волокнистих напівфабрикатів з обгортки кукурудзи проводили натронним розчином з витратами активного лугу 7 та 9 % від маси абс. сух. сировини 1) лише мацерацією, 2) мацерацією + 30 хв варіння, 3) мацерацією + 60 хв варіння.

Отримані результати залежності виходу, вмісту лігніну та значення фізико-механічних показників волокнистих напівфабрикатів від концентрації розчину для мацерації наведено в табл. 3.1.

Із аналізу даних табл. 3.1 видно, що в ході мацерації отримано добре делігніфікований напівфабрикат, який за виходом та залишковим вмістом лігніну відповідає целюлозі. Однак, після варіння на другому ступені натронним способом спостерігається підвищення виходу та показників міцності напівфабрикату.

Таблиця 3.1 – Якісні показники волокнистих напівфабрикатів, отриманих за витрат активного лугу 7 та 9 % від маси абс. сух. сировини натронним способом варіння

Концентрація розчину	4 % активного лугу			5 % активного лугу		
Умови варіння	Маце- рація	Маце- рація + 30 хв	Маце- рація + 60 хв	Маце- рація	Маце- рація + 30 хв	Маце- рація + 60 хв
Вихід, %	47,4	40,3	44,1	36,0	46,4	44,6
Лігнін, %	4,5	3,2	3,7	3,6	4,1	4,0

Продовження табл. 3.1

Зола, %	1,36	1,41	1,71	1,89	-	-
Товщина, мм	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
Розривна довжина, м	5900	6200	6000	4170	5170	4640
Опір роздиранню, мН	480	800	720	560	960	640
Міцність на злом під час багаторазових подвійних перегинів, к.п.п.	205	365	255	110	510	90
Опір продавлюванню, кПа	251	254	253	168	285	210

Дана закономірність частково пояснюється стабілізацією геміцелюлоз, які легко набухають і фібрилюються з утворенням додаткових водневих зв'язків. Подовження тривалості варіння призводить до зниження виходу без покращення делігніфікації, що негативно відображається на показниках міцності.

Це пояснюється можливим переосадженням лігніну на волокна целюлози з продовженням часу варіння. За менших витрат луку спостерігається зменшення виходу волокнистих напівфабрикатів на 1...13 %. Вміст залишкового лігніну також знижується на 10,5...21,3 %. Зольність отриманих напівфабрикатів з використанням розчину для мацерації з витратами активного луку 7 % від маси абс. сух. сировини є помітно нижчим, ніж за витрат активного гідроксиду натрію 9 % від маси абс. сух. сировини. Виходячи з даних табл. 3.1, видно, що з підвищенням витрат активного луку, якісні показники падають. Тому в подальшому проводили варіння за нижчої концентрації гідроксиду натрію з використанням етилового спирту в якості стабілізатора низькомолекулярних фракцій целюлози та геміцелюлоз.

3.4 Одержання волокнистих напівфабрикатів із обгортки лужно-спиртовим способом варіння з мацерацією за атмосферного тиску

Одержання волокнистих напівфабрикатів з обгортки кукурудзи проводили лужно-спиртовим розчином з витратами активного гідроксиду натрію 9 % від абс.

сух. сировини 1) лише мацерацією, 2) мацерацією + 30 хв варіння з додаванням етанолу в кількості 20 % об. від об'єму нагрітої води, 3) мацерацією + 60 хв варіння з додаванням етанолу в кількості 20 % об. від об'єму нагрітої води.

З метою дослідження впливу різних витрат етанолу на ступінь делігніфікації сировини проводили лужно-спиртові варіння за витрат активного луку 7 % від маси абс. сух. сировини: 1) мацерацією + 30 хв варіння з додаванням етанолу 20 % об. від об'єму, 2) мацерацією + 30 хв варіння з додаванням етанолу 35 % об. від об'єму, 3) мацерацією + 30 хв варіння з додаванням 50 % об. етанолу від об'єму.

Отримані результати залежності виходу, вмісту лігніну та значення механічних показників отриманих напівфабрикатів від концентрації розчину для мацерації наведено в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Якісні показники волокнистих напівфабрикатів, отриманих лужно-спиртовим способом делігніфікації з витратами активного луку 7 та 9 % від маси абсолютно сухої сировини

Концентрація розчину	4 % активного луку				5 % активного луку		
Умови варіння	Мацерація	Мацерація + 30 хв			Мацерація	Мацерація + 30 хв	Мацерація + 60 хв
		20 % EtOH	35 % EtOH	50 % EtOH		20 % EtOH	
Вихід, %	47,4	48,1	50,4	51,9	36,0	38,2	37,4
Лігнін, %	4,5	4,6	4,7	5,4	3,6	4,4	4,1
Зола, %	1,36	1,73	2,29	2,57	1,89	1,72	1,49
Розривна довжина, м	5900	5000	4845	4335	4170	4545	4090
Опір роздиранню, мН	480	640	560	400	560	720	560

Продовження табл. 3.2

Міцність на злом під час багаторазових подвійних перегинів, к.п.п.	205	425	145	90	110	170	150
Опір продавлюванню, кПа	251	-	-	-	168	265	219

З літературних джерел відомо, що під час лужно-спиртових варінь, гідроксид натрію витрачається лише на нейтралізацію кислих груп та омилення ацетильних груп. Подальше введення 20...35 % спирту у варильну суміш дозволяє покращити делігніфікацію сировини.

Використання водно-етанольної суміші під час натронного варіння посилює делігніфікацію хвойних порід деревини. При цьому отримується целюлоза більш високого виходу та ступеня білості. Сульфатне варіння з додаванням 10...30 мол. % етанолу дозволяє підвищити вихід целюлози на 4 % та на 30 % скоротити тривалість делігніфікації з мінімальними змінами властивостей целюлози [31].

Експериментальні дані, наведені в табл. 3.2, показують, що за вмістом лігніну та виходом, отримані волокнисті напівфабрикати можна класифікувати як целюлоза. З даних табл. 3.2 видно, що з підвищенням концентрації етилового спирту спостерігається збільшення виходу волокнистих напівфабрикатів, що пояснюється стабілізацією вуглеводної частини сировини.

Також із отриманих даних можна зробити висновок, що підвищення витрат етанолу понад 35% суттєво не впливає на подальше розчинення лігніну. Делігніфікація у всіх випадках пройшла приблизно на 50 %, порівняно з вихідною сировиною.

Фізико-механічні показники отриманих волокнистих напівфабрикатів з обгортки є досить високими, які впевнено можна порівняти із ВНФ із соломи і

листяних порід деревини. Проте, значення розривної довжини дещо знижуються на 3,1...10,5 %, тобто з 5000 м до 4335 м, з підвищенням витрат етилового спирту до 50 %. Опір роздиранню також падає на 12,5...38,5 %, тобто з 640 мН до 400 мН. Міцність на злом під час багаторазових подвійних перегинів знижується з підвищенням витрат спирту на 37,9...45,8 %, тобто з 425 к.п.п. до 90 к.п.п. Зниження показників міцності після додавання більше 35% етанолу до варильного розчину підтверджується зворотнім процесом. Тобто підвищенням виходу за рахунок часткового осадження лігніну на волокнах.

Але в цілому якісні показники волокнистих напівфабрикатів, отриманих з додаванням етанолу, є дещо кращими, ніж після мацерації.

З табличних даних видно, що за витрат активного луку 9 % від маси абс. сух. сировини вихід та вміст лігніну у волокнистих напівфабрикатах залишається приблизно на одному рівні. Фізико-механічні показники є дещо нижчими, ніж за витрат активного луку 7 % від маси абс. сух. сировини.

3.5 Порівняння способів отримання волокнистих напівфабрикатів з обгорток качанів кукурудзи

З метою визначення впливу способів варіння на отримання волокнистих напівфабрикатів проведено їх порівняння в залежності від ступеня делігніфікації.

На рис. 3.8 наведено залежність виходу волокнистих напівфабрикатів, отриманих різними способами варіння, від вмісту в них залишкового лігніну.

З рис. 3.8 видно, що найнижчими значеннями вмісту лігніну та найвищим виходом характеризуються волокнисті напівфабрикати, одержані нейтрально-сульфітним способом варіння. Також, простежується загальна тенденція збільшення виходу ВНФ зі зменшенням ступеня делігніфікації сировини. Напівфабрикати, отримані натронним способом варіння в колбах, характеризуються нижчим виходом та вмістом лігніну, ніж ВНФ, одержані лужно-спиртовим способом у колбах. Натронні та натронно-содові волокнисті напівфабрикати мають нижчий вихід, за однакового вмісту лігніну, що можна пояснити розчиненням більшої кількості низькомолекулярних фракцій целюлози

під дією розчину гідроксиду натрію вищої концентрації.

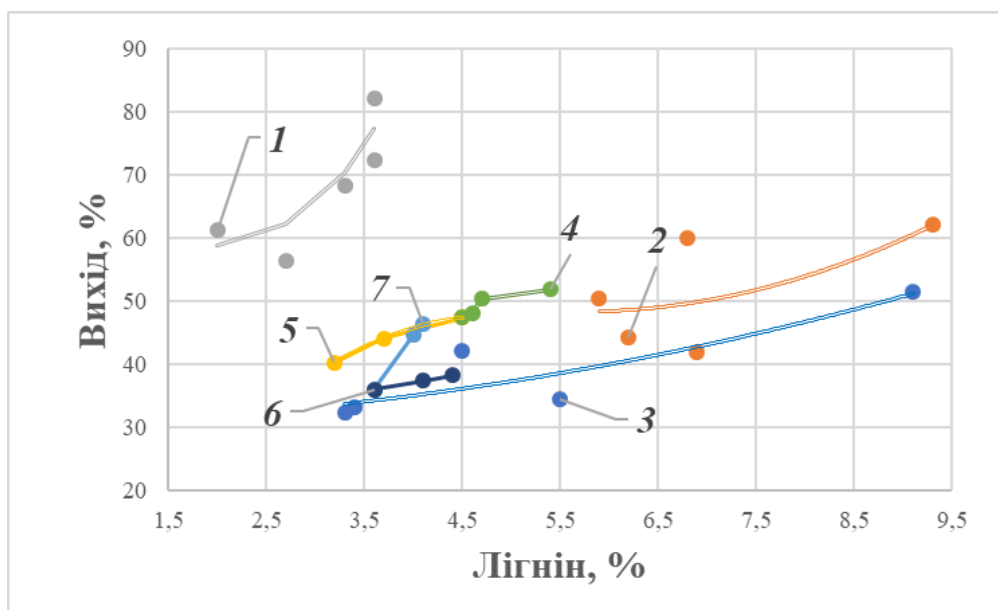


Рисунок 3.8 – Залежність виходу волокнистих напівфабрикатів від вмісту в них лігніну: 1 – нейтрально-сульфітний; 2 – натронно-содовий; 3 – натронний в автоклавах; 4 – лужно-спиртовий з витратами активного лугу 7 % від маси абс. сух. сировини; 5 – натронний в колбах з витратами активного лугу 7 % від маси абс. сух. сировини; 6 – лужно-спиртовий з витратами активного лугу 9 % від маси абс. сух. сировини; 7 – натронний в колбах з витратами активного лугу 9 % від маси абс. сух. сировини

На рис. 3.9 наведено залежність показників розривної довжини ВНФ, отриманих різними способами, від залишкового вмісту лігніну.

Із залежностей, наведених на рис. 3.9, видно, що зі збільшенням вмісту лігніну в напівфабрикатах, показники розривної довжини падають. Всі волокнисті напівфабрикати характеризуються близькими значеннями даного показника. Проте, видно, що нейтрально-сульфітні ВНФ характеризуються найкращими значеннями розривної довжини, а натронно-содові мають майже на 50 % нижчі показники. Напівфабрикати, отримані натронним та лужно-спиртовим способами варіння в колбах з витратами активного лугу 7 % від маси абс. сух. сировини, мають вищі показники розривної довжини, ніж ВНФ, одержані такими ж методами з

витратами активного лугу 9 % від маси абс. сировини на 5,4...33,2 %.

За однакового вмісту лігніну, наприклад 3,5...4,0 %, кращі значення отримано для ВНФ, одержаних натронним способом в колбах з витратами активного лугу 7 % та 9 % від маси абс. сировини, натронним способом в автоклавах та нейтрально-сульфитним. Все це підтверджується і значеннями опору продавлюванню. Тому можна зробити висновок, що натронне варіння під атмосферним тиском, і також за підвищеного тиску, дозволяє отримати ВНФ з більшими показниками міцності, навіть за більшого вмісту лігніну. Дану закономірність можна пояснити більш рівномірним розподілом геміцелюлоз та лігніну у товщі клітинної стінки, що з одного боку призводить до труднощів розмелювання, а з іншого – набухання та фібрилювання волокон відбувається краще. Все це дозволяє збільшити кількість водневих зв'язків між окремими волокнами та відповідно у масі, а також підвищити фізико-механічні показники.

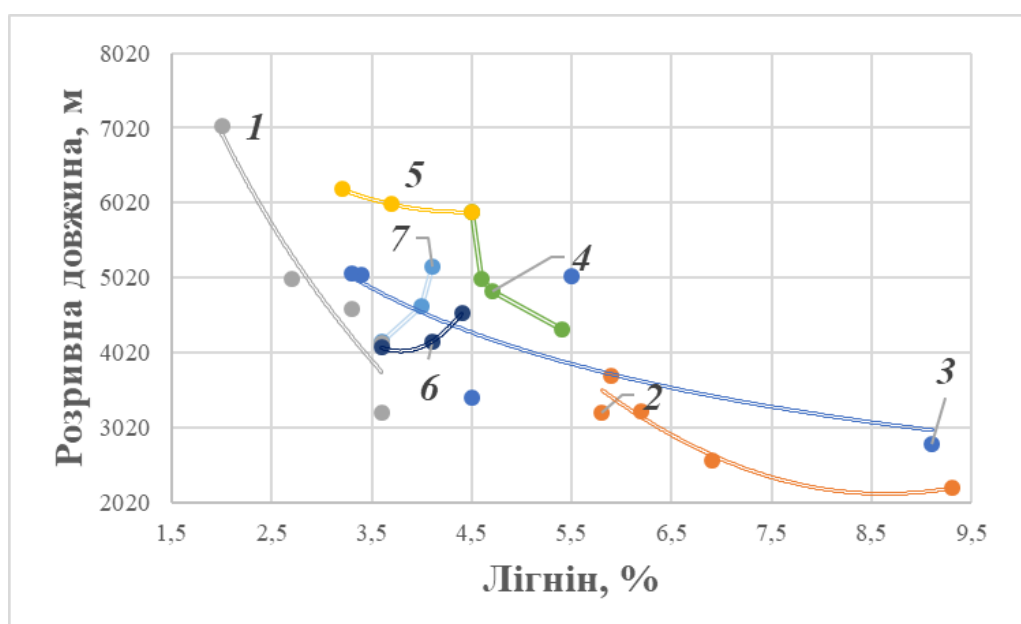


Рисунок 3.9 – Залежність розривної довжини волокнистих напівфабрикатів від вмісту в них лігніну: 1 – нейтрально-сульфитний; 2 – натронно-содовий; 3 – натронний в автоклавах; 4 – лужно-спиртовий з витратами активного лугу 7 % від маси абс. сировини; 5 – натронний в колбах з витратами активного лугу 7 % від маси абс. сировини; 6 – лужно-спиртовий з витратами активного лугу 9 % від маси абс. сировини; 7 – натронний в колбах з витратами активного лугу 9 % від маси абс. сировини

На рис. 3.10 наведено залежність показника опору продавлюванню волокнистих напівфабрикатів, одержаних різними способами варіння, від вмісту в них лігніну.

Із рис. 3.10 видно, що майже у всіх випадках опір продавлюванню зменшується зі збільшенням кількості лігніну в отриманих ВНФ. Проте, за використання натронного та лужно-спиртового способів делігніфікації в колбах з витратами активного лугу 9 % від маси абс. сух. сировини, спостерігається підвищення показників опору продавлюванню зі збільшенням вмісту лігніну.

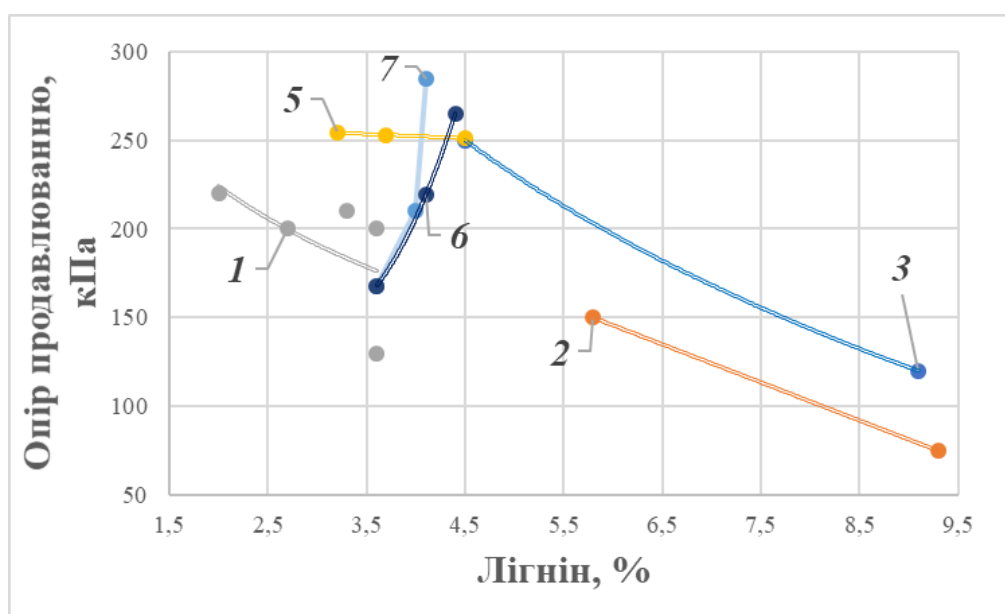


Рисунок 3.10 – Залежність опору продавлюванню волокнистих напівфабрикатів від вмісту в них лігніну: 1 – нейтрально-сульфітний спосіб; 2 – натронно-содовий спосіб; 3 – натронний спосіб в автоклавах; 5 – натронний спосіб в колбах з витратами активного лугу 7 % від маси абс. сух. сировини; 6 – лужно-спиртовий спосіб з витратами активного лугу 9 % від маси абс. сух. сировини; 7 – натронний спосіб в колбах з витратами активного лугу 9 % від маси абс. сух. сировини

3.6 Аналіз вихідних розчинів та відпрацьованих щолоків

В ході досліджень проведено аналіз вихідних розчинів та відпрацьованих щолоків отриманих в результаті варіння. Метою аналізу було дослідження щолоків

після варіння, для визначення витрат хімічних реагентів та способів їх регенерації.

Отримані результати щодо аналізу розчинів до та після варіння обгорток качанів кукурудзи в автоклавах наведено у табл. 3.3. З даних табл. 3.3 видно, що за натронного варіння рН розчину та активна лужність знижується зі збільшенням тривалості обробки, що пояснюється виділенням мурашиної, оцтової та ін. кислот в розчин відпрацьованого щолоку в процесі делігніфікації обгорток кукурудзи.

Таблиця 3.3 – Характеристика вихідних варильних розчинів та відпрацьованих щолоків за різних способів варіння обгорток кукурудзи

Показник	Натронний спосіб					
	1	2	3	4		
Тривалість делігні- фікації, хв	Вихідний розчин	60	90	150		
рН	12,31	12,29	12,2	11,25		
Загальна лужність, г/дм³ в од. Na₂O	22,7	-	52	60		
Активна лужність, г/дм³ в од. Na₂O	22,3	13,7	12,1	10,3		
Показник	Нейтрально-сульфітний спосіб					
	1	2	3	4	5	6
Тривалість делігні- фікації, хв	Вихідний розчин	45	60	90	120	150
рН	12,2	9,18	8,33	8,31	8,14	8,12
Концентрація SO₂, г/дм³	26	23	20,8	20,7	18,9	18,8

Активна лужність зменшується в процесі варіння приблизно в 2 рази за тривалості обробки 150 хв. Загальна лужність збільшується за рахунок переходу в розчин лужних елементів лігніну та целюлози. За нейтрально-сульфітного варіння рН та концентрація SO₂ у щолоках знижується з подовженням тривалості

делігніфікації сировини. Це пояснюється тим, що у розчин переходять кислі групи лігніну, а діоксид сірки витрачається у процесі деструкції цих компонентів рослинної сировини. Концентрація SO_2 мало зменшується, що також підтверджується виходом волокнистих напівфабрикатів. Виходячи з отриманих даних можна зазначити, що після натронно-содового та нейтрально-сульфітного способів варіння за даних умов у відпрацьованому розчині залишається приблизно 73...80 % активного компонента (NaOH та SO_2 відповідно). Це означає, що відпрацьований щолок після більш детального дослідження можна буде повторно використовувати, попередньо його укріпивши за рахунок додавання свіжого щолоку. Це дозволить значно зекономити на витратах хімічних реагентів. Також, після натронного варіння в щолоках залишається 50...60 % активного лугу, що дозволяє або повторно використовувати такий варильний розчин, або зменшити витрати активного лугу для проведення делігніфікації сировини. Одержані результати щодо аналізу розчинів до та після варіння обгортки качанів кукурудзи в колбах наведено у табл. 3.4 та 3.5.

Таблиця 3.4 – Аналіз щолоків з концентрацією вихідного розчину 20 г/дм^3 в од. Na_2O (витрати активного лугу 9 % від маси абс. сух. сировини)

Щолок	pH розчину	Загальна лужність, г/л в од. Na_2O	Активна лужність, г/л в од. Na_2O
Вихідний розчин	12,38	19,8	15,5
Мацерація	12,35	44,0	13,7
Мацерація + натронне варіння 30 хв	12,28	-	
Мацерація + натронне варіння 60 хв	12,18		
Мацерація + лужно-спиртове варіння 30 хв	12,47	48,0	12,0
Мацерація + лужно-спиртове варіння 60 хв	12,35	32,0	15,3

З даних табл. 3.4 видно, що рН розчинів залишається близьким до вихідного. Загальна лужність щолоків збільшується, що пояснюється переходом в розчин лужних компонентів лігніну та інших складових рослинної сировини. З табличних даних також видно, що в процесі варіння витрачається 1,5...22 % активного лугу.

Таблиця 3.5 – Аналіз щолоків з концентрацією вихідного розчину 15 г/дм³ в од. Na₂O (витрати активного лугу 7 % від маси абс. сух. сировини)

Щолок	рН розчину	Загальна лужність, г/л в од. Na ₂ O	Активна лужність, г/л в од. Na ₂ O
Вихідний розчин	12,46	17,4	15,1
Мацерація	12,37	36,0	13,5
Мацерація + натронне варіння 30 хв	12,43	40,0	10,0
Мацерація + натронне варіння 60 хв	12,43	32,0	10,0
Мацерація + лужно-спиртове варіння з 20 % об. етанолу	12,37	28,0	10,1
Мацерація + лужно-спиртове варіння з 35 % об. етанолу	12,38	32,0	9,6
Мацерація + лужно-спиртове варіння з 50 % об. етанолу	12,42	40,0	9,6

З даних, наведених в табл. 3.5, видно, що рН розчинів змінюється незначно. Загальна лужність розчину підвищується з продовженням тривалості варіння до 30 хв. А також, в процесі варіння витрачається близько 22 % активного лугу.

3.7 Результати мікроскопічних досліджень отриманих волокнистих напівфабрикатів

Великий вплив на вихід та фізико-механічні показники якості напівфабрикатів має морфологічна будова сировини, оскільки різні частини рослини мають, також, і відмінний хімічний склад. Проведено мікроскопічне дослідження волокнистих напівфабрикатів, отриманих натронним та натронно-содовим способами у ході варіння за кінцевої температури 130 °С та витрат активного лугу 10 % від маси абс. сух. сировини. У ході проведення мікроскопічного дослідження ВНФ було використано реактив Херцберга (Хлорцинкйод) для забарвлення волокон.

На рис. 3.11 наведено мікроскопічне дослідження обгортки качанів кукурудзи.

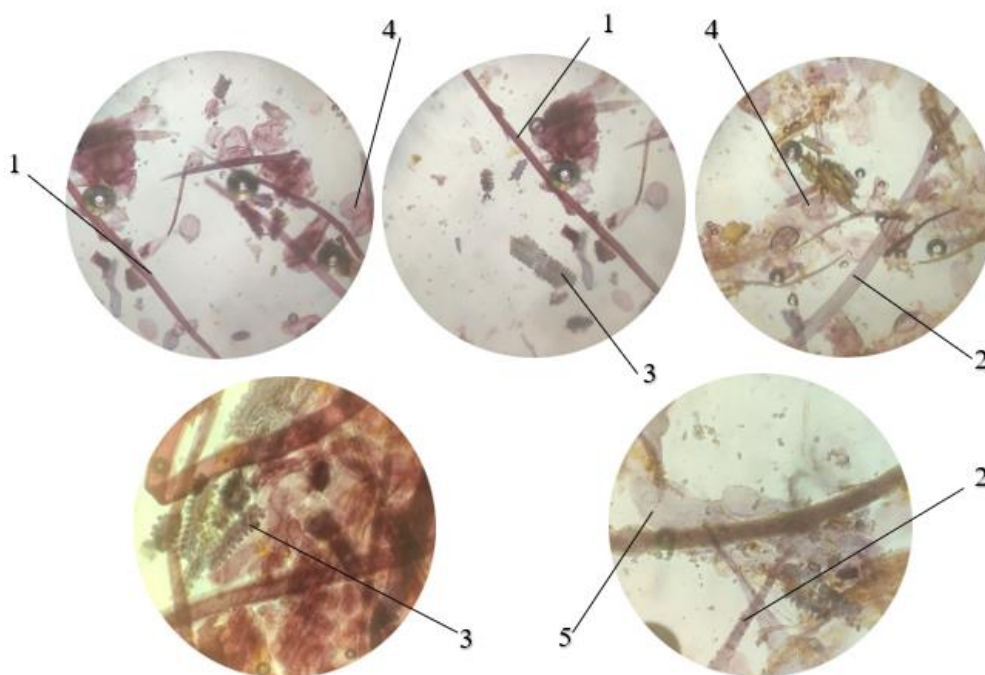


Рисунок 3.11 – Мікроскопічна будова обгортки качанів кукурудзи:
1 – луб'яне волокно; 2 – трахеїдна судина; 3 – клітина покривного шару;
4 – паренхимна клітина; 5 – судина

З рис. 3.11 видно довгі волокна, що розщеплюються на окремі фібрили, а також мають товсті, трохи здерев'янілі стінки, тонкий канал, поперечні зрушення та повздовжню шорсткість, їх кінці заокруглені чи вилоподібно роздвоєні. Такі

волокна можна віднести до луб'яних. Розглядаються трахеїдні клітини з щілиноподібними порами.

Також, присутні паренхімні клітини – тонкостінні клітини з округлими краями, що мають бочкоподібну форму. Ширина їх коливається від 0,03 до 0,07 мм. Значну частину займають судини – тонкостінні, широкопорожнинні трубки, які забезпечують провідну функцію [32].

Винно-червоний та фіолетовий кольори свідчать про наявність целюлози у сировині, а жовтий та жовто-коричневий колір вказує на лігнін [33].

3.8 Дослідження фракційного складу волокнистих напівфабрикатів

Довжину волокон волокнистих напівфабрикатів, отриманих натронним та натронно-содовим способами варіння, визначали з використанням приладу Каяні. Визначення довжини волокна проводили для маси, отриманої у ході варіння обгорток качанів кукурудзи за кінцевої температури 130 °С протягом 30 хв. Витрати активного лугу 10 % від маси а.с.с., з попереднім просоченням протягом 30 хв.

Значення довжини волокна обгорток качанів кукурудзи наведено на рис. 3.12.

Із діаграми, наведеної на рис. 3.12, видно, що після натронного та натронно-содового варіння отримано волокнисті напівфабрикати, у яких більшу частину займають коротковолокнисті фракції волокон. Проте, натронна маса містить на 15,3 % більше довгого волокна, ніж натронно-содова волокниста маса.

Після лужно-спиртового варіння в колбах також було визначено довжину волокна отриманих волокнистих напівфабрикатів на ПАТ «Фармак» з використанням мікроскопа Kruss MBL 2000 ($\times 150$). Визначення проводили для маси, отриманої після 30 хв варіння лужно-спиртовим способом з витратами активного лугу 7 % від маси абс. сух. сировини з додаванням 35 та 50 % етанолу, до та після розмелювання. Результати дослідження наведено на рис. 3.13.

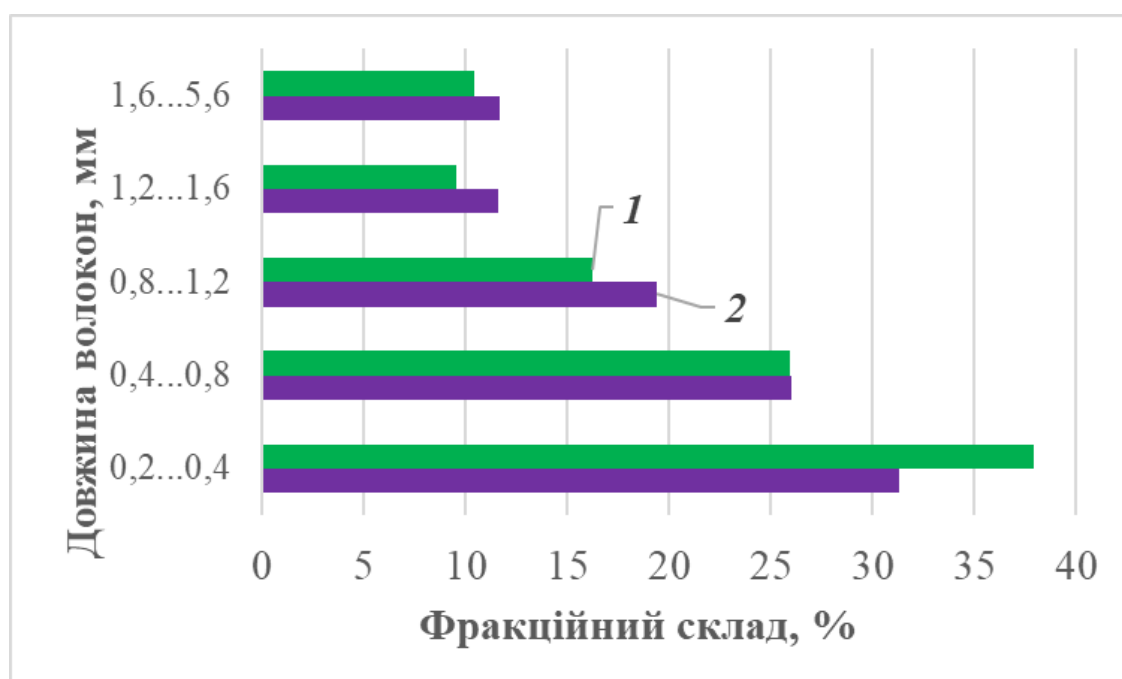


Рисунок 3.12 – Фракційний склад волокон обгортки кукурудзи після проведення натронно-содового (1) та натронного (2) варіння в автоклавах

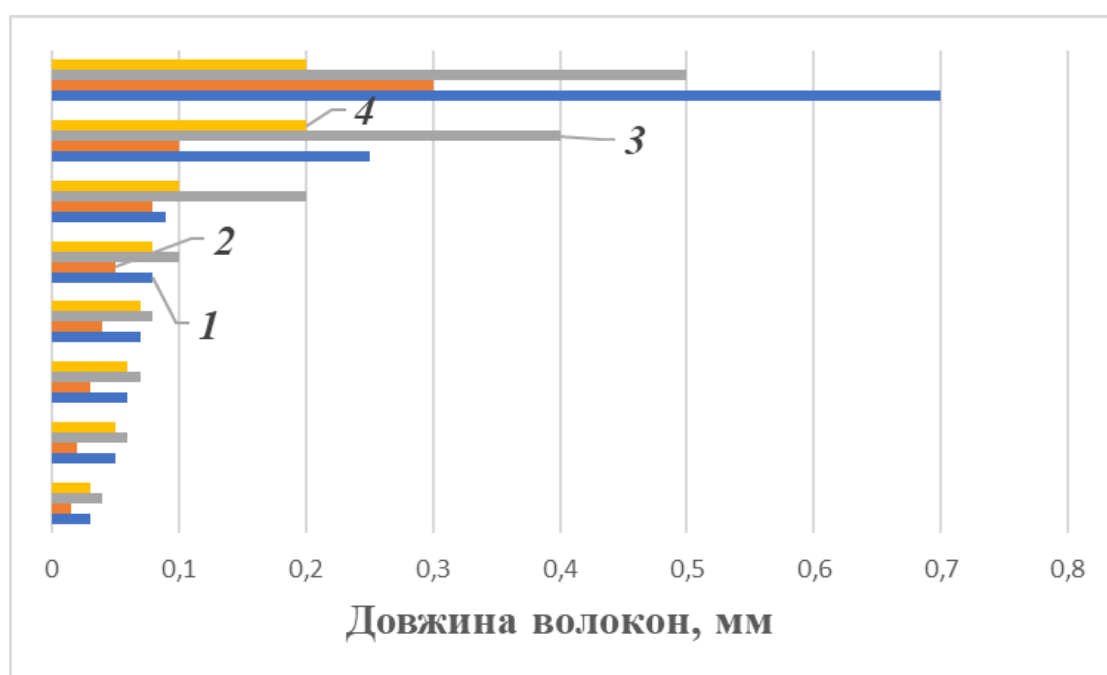


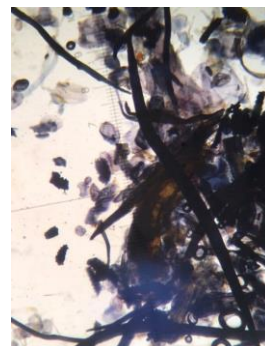
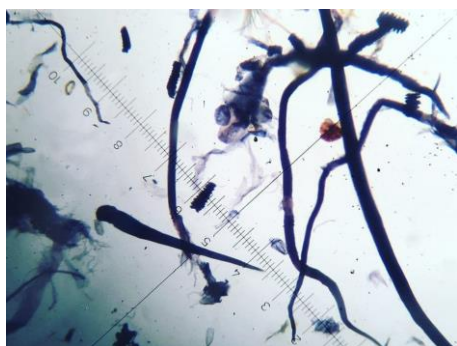
Рисунок 3.13 – Довжина волокон лужно-спиртової волокнистої маси, отриманої з обгортки кукурудзи з витратами етанолу 35 % об. до розмелювання (1) та після розмелювання (2); з витратами етанолу 50 % об. до розмелювання (3) та після розмелювання (4)

З рис. 3.13 видно, що після розмелювання волокна целюлози укорочуються майже вдвічі. За лужно-спиртового методу варіння з додаванням 35 % об. етанолу довжина волокна після розмелювання укорочується на 11,1...60,0 %. Після додавання спирту у кількості 50 % об. спостерігається зменшення довжини волокон після розмелювання на 25,0...60,0 %.

Середня довжина волокон маси з додаванням 35 % об. спирту складає 0,170 мм та 0,125 мм до та після розмелювання відповідно. Маса з додаванням 50 % об. етанолу містить в середньому волокна з довжиною 0,098 мм та 0,089 мм до та після розмелювання відповідно. Виходячи із середніх значень, видно, що в першому випадку довжина зменшилась на 26,5 %, а в другому – на 9,2 %. Можна зробити висновок, що маса з меншою кількістю спирту, розмелюється краще і додавання великої кількості етанолу є недоречним.

На рис. 3.14 наведено фото волокнистої маси для кожного варіанту варіння до та після розмелювання.

До розмелювання



Після розмелювання



Рисунок 3.14 – Довжина волокон обгортки кукурудзи до та після розмелювання

Довжина клітин, які мають форму, що нагадує пилочки, складає 5...10 мкм.

3.9 Дослідження зразків паперу, виготовлених з отриманих напівфабрикатів з обгортки кукурудзи різними способами

Після варіння обгортки качанів кукурудзи різними способами отримано волокнисті напівфабрикати в широкому діапазоні виходу. Тому, подальші дослідження проводили з метою ефективного використання такої сировини для виготовлення пакувальних видів паперу: обгорткового, паперу для упаковки текстильних матеріалів та для зошитових обкладинок, які порівнювали зі стандартами [28, 29, 30].

У табл. 3 (додаток А) наведено фізико-механічні показники лабораторних зразків обгорткового паперу масою 1 м² 80 г, отриманого натронним, натронно-содовим, нейтрально-сульфітним та лужно-спиртовим способами делігніфікації.

3.9.1 Дослідження лабораторних зразків обгорткового паперу

На рис. 3.15 наведено залежність опору продавлюванню від тривалості варіння обгортки кукурудзи різними способами, а також показники стандарту для обгорткового паперу.

Із залежностей наведених на рис. 3.15 видно, що майже всі лабораторні зразки відливків задовольняють показники стандарту, окрім натронно-содових відливків.

Опір продавлюванню зразків, які отримані нейтрально-сульфітним способом варіння, відповідають показникам стандарту для марок Г, О₁, О₂, Д, Е та Ж. Лабораторні зразки відливків, виготовлені натронним та лужно-спиртовим способами варіння в колбах з витратами активного луку 9 % від маси абс. сух. сировини тривалістю 60 хвилин, мають найвищі значення опору продавлюванню та перевищують показники стандарту на 25,3...67,0 %.

Також, для виробництва обгорткового паперу за показником опору продавлюванню задовільняють натронні напівфабрикати, отримані варінням в

колбах з витратами активного лугу 7 % від маси абс. сух. сировини тривалістю 30 та 60 хв.

Із залежностей, наведених на графіку 3.15, також видно, що зі збільшенням тривалості варіння показники падають, тому підвищення часу делігніфікації є недоцільним.

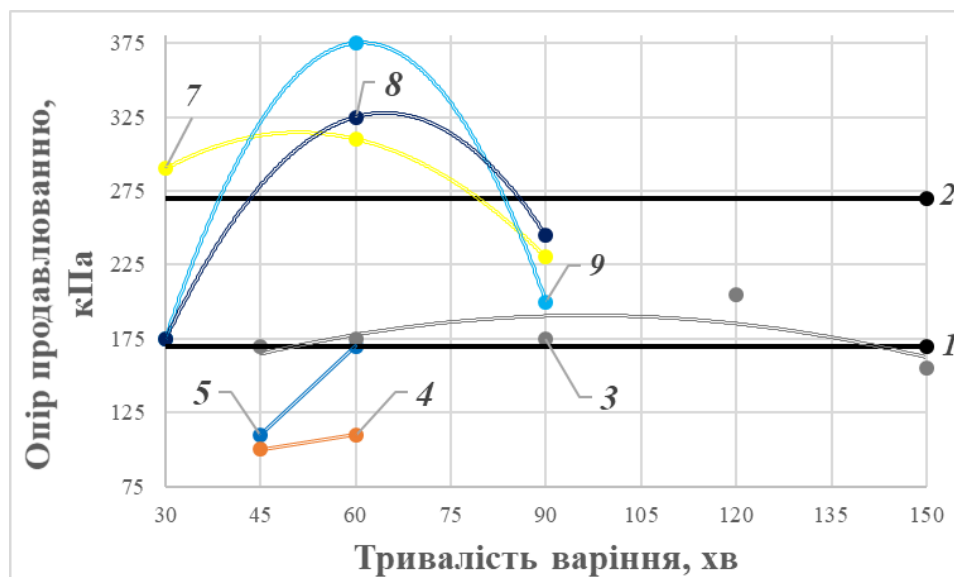


Рисунок 3.15 – Залежність показників опору продавлювання лабораторних зразків обгорткового паперу від тривалості варіння: 1 – показник стандарту для марок А, Б та В; 2 – показник стандарту для інших марок; 3 – нейтрально-сульфітний; 4 – натронно-содовий; 5 – натронний в автоклавах; 7 – натронний в колбах з витратами активного лугу 7 % від маси абс. сух. сировини; 8 – лужно-спиртовий з витратами активного лугу 9 % від маси абс. сух. сировини; 9 – натронний в колбах з витратами активного лугу 9 % від маси абс. сух. сировини

На рис. 3.16 наведено залежність показників розривної довжини лабораторних зразків обгорткового паперу, одержаних різними способами делігніфікації, від тривалості варіння.

За значеннями показників розривної довжини лабораторні зразки, виготовлені всіма способами делігніфікації, підходять для отримання обгорткового паперу.

Натронно-содові волокнисті напівфабрикати відповідають маркам В, Г, О₁, О₂, Д, Е та Ж.

Найкращими показниками розривної довжини характеризуються зразки паперу, одержані натронним та лужно-спиртовим способами варіння в колбах за витрат активного лугу 7 %, а також нейтрально-сульфитним способом.

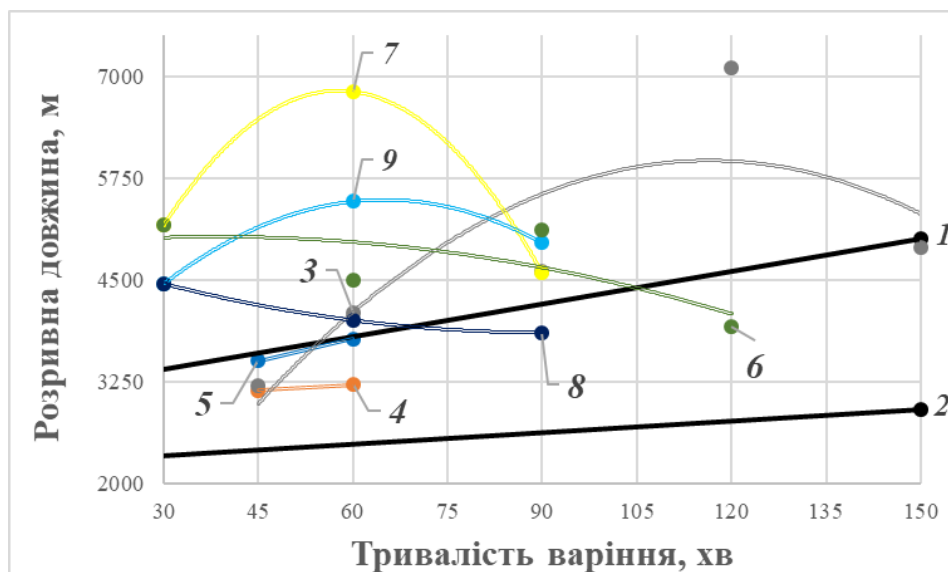


Рисунок 3.16 – Залежність показників розривної довжини лабораторних зразків обгорткового паперу від тривалості варіння: 1 – показник стандарту для марок А та Б; 2 – показник стандарту для інших марок; 3 – нейтрально-сульфитний; 4 – натронно-содовий; 5 – натронний в автоклавах; 6 – лужно-спиртовий з витратами активного лугу 7 % від маси абс. сух. сировини; 7 – натронний в колбах з витратами активного лугу 7 % від маси абс. сух. сировини; 8 – лужно-спиртовий з витратами активного лугу 9 % від маси абс. сух. сировини; 9 – натронний в колбах з витратами активного лугу 9 % від маси абс. сух. сировини

3.9.2 Дослідження лабораторних зразків паперу для упаковки текстильних матеріалів та виробів

На рис. 3.17 та у табл. 4 (додаток А) наведено фізико-механічні показники паперу для упаковки текстильних матеріалів та виробів масою 1 м² 80 г та залежність опору продавлюванню лабораторних зразків паперу для упаковки текстильних матеріалів та виробів, одержаних різними способами, від тривалості варіння.

Із залежностей, наведених на графіку 3.17, видно, що для виробництва паперу для упаковки текстильних матеріалів та виробів підходять ВНФ, отримані всіма

способами делігніфікації, окрім натронно-содового.

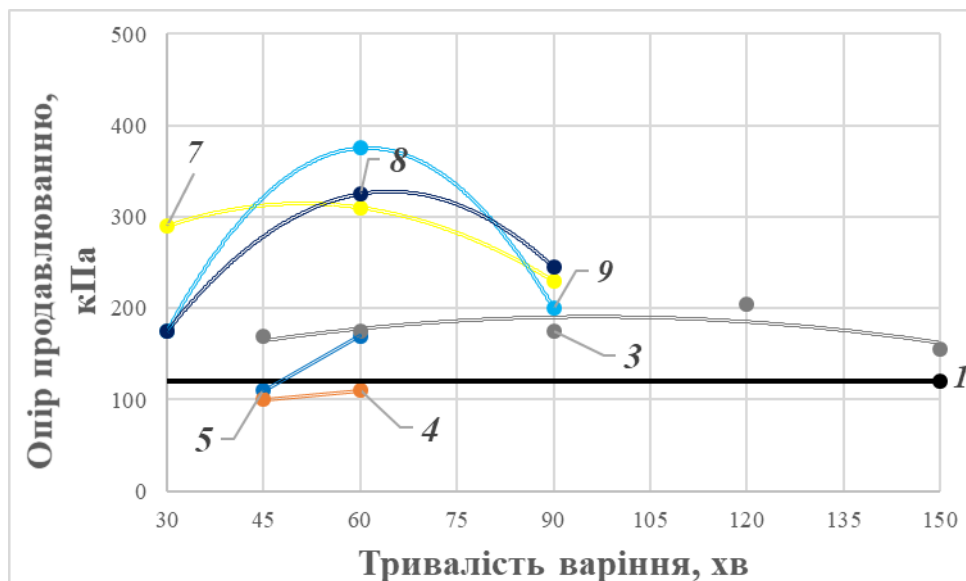


Рисунок 3.17 – Залежність показників опору продавлюванню лабораторних зразків паперу для упаковки текстильних матеріалів та виробів від тривалості варіння: 1 – показник стандарту; 3 – нейтрально-сульфітний; 4 – натронно-содовий; 5 – натронний в автоклавах; 7 – натронний в колбах з витратами активного лугу 7 % від маси абс. сух. сировини; 8 – лужно-спиртовий з витратами активного лугу 9 % від маси абс. сух. сировини; 9 – натронний в колбах з витратами активного лугу 9 % від маси абс. сух. сировини

На рис. 3.17 наведено залежність показників розривного зусилля лабораторних зразків паперу для упаковки текстильних матеріалів та виробів, отриманих різними способами, від тривалості варіння.

З рис. 3.17 видно, що всі запропоновані способи варіння обгорток качанів кукурудзи підходять для виробництва паперу для упаковки текстильних матеріалів та виробів. Значення розривного зусилля лабораторних зразків паперу на 15,3...78,6 % перевищують показник стандарту.

Найкращими показниками характеризується папір, отриманий натронним варінням в колбах з витратами активного лугу 7 % від маси абс. сух. сировини та тривалістю процесу делігніфікації 60 хвилин.

Проаналізувавши графіки для обох показників стандарту, можна зробити

висновок, що найкращим способом для виготовлення паперу для упаковки текстильних матеріалів є натронне варіння в колбах з витратами активного лугу 7 % від маси абсолютно сухої сировини.

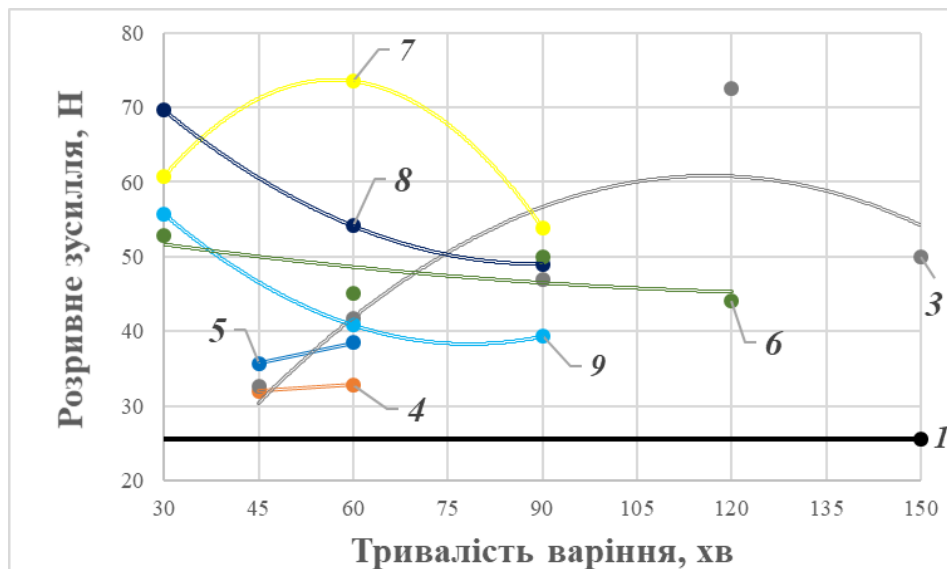


Рисунок 3.18 – Залежність показників розривного зусилля лабораторних зразків паперу для упаковки текстильних матеріалів та виробів від тривалості варіння: 1 – показник стандарту; 3 – нейтрально-сульфітний; 4 – натронно-содовий; 5 – натронний в автоклавах; 6 – лужно-спиртовий з витратами активного лугу 7 % від маси абс. сух. сировини; 7 – натронний в колбах з витратами активного лугу 7 % від маси абс. сух. сировини; 8 – лужно-спиртовий з витратами активного лугу 9 % від маси абс. сух. сировини; 9 – натронний в колбах з витратами активного лугу 9 % від маси абс. сух. сировини

3.9.3 Дослідження лабораторних зразків паперу для зошитових обкладинок

У табл. 5 (додаток А) наведено фізико-механічні показники лабораторних зразків паперу для зошитових обкладинок масою 1 м² 80 г.

На рис. 3.18 наведено залежність показників розривної довжини лабораторних зразків паперу для зошитових обкладинок, отриманого різними способами делігніфікації, від тривалості варіння.

З даних на рис. 3.19 видно, що всі варіанти обробки обгорток кукурудзи

підходять для виготовлення паперу для зошитових обкладинок. Найкращими значеннями розривної довжини характеризуються лабораторні зразки паперу, одержані натронним варінням в колбах з витратами активного лугу 7 % від маси абс. сух. сировини, тривалістю варіння 30 хвилин з попередньою мацерацією.

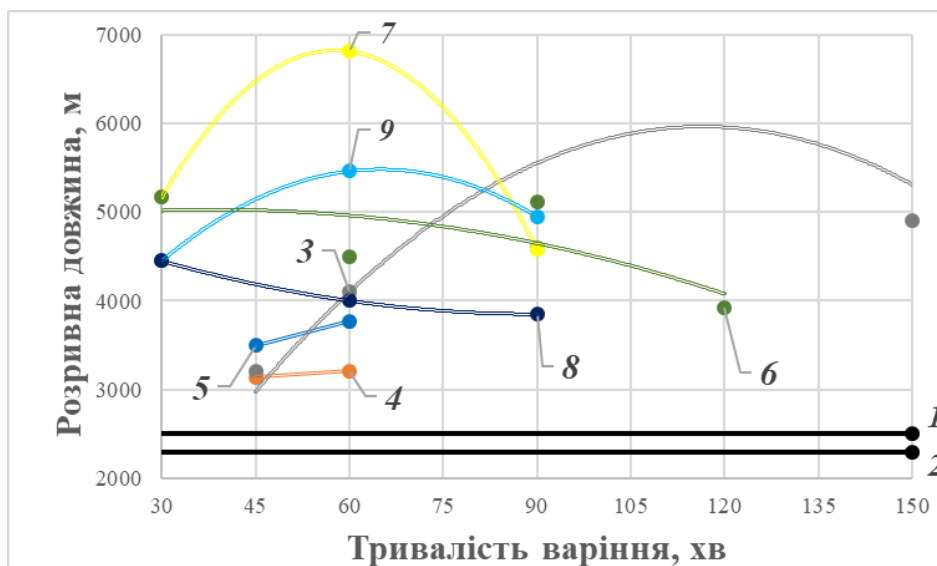


Рисунок 3.19 – Залежність показників розривної довжини лабораторних зразків паперу для зошитових обкладинок від тривалості варіння: 1 – показник стандарту для марки А першого сорту; 2 – показник стандарту для марок Б та В першого сорту; 3 – нейтрально-сульфітний; 4 – натронно-содовий; 5 – натронний в автоклавах; 6 – лужно-спиртовий з витратами активного лугу 7 % від маси абс. сух. сировини; 7 – натронний в колбах з витратами активного лугу 7 % від маси абс. сух. сировини; 8 – лужно-спиртовий з витратами активного лугу 9 % від маси абс. сух. сировини; 9 – натронний в колбах з витратами активного лугу 9 % від маси абс. сух. сировини

4 СТАРТАП ПРОЕКТ

4.1 Ідея стартап-проекту

Сутність ідеї полягає у введенні на виробництва способу делігніфікації недеревної рослинної сировини з отриманням волокнистих напівфабрикатів, що включає внесення у варильний котел подрібнених обгортки качанів кукурудзи та нейтрально-сульфітного варильного розчину з подальшим просоченням сировини та варінням за визначеним режимом. Процес делігніфікації обгортки кукурудзи запропоновано проводити з підйомом температури з 80 до 130 °C та варінням за кінцевої температури 60...120 хвилин. Витрати активного SO₂ складають 26 г/дм³ від маси абс. сух. сировини.

Отримані напівфабрикати можна використовувати для виробництва обгорткового паперу, паперу для зошитових обкладинок та для упаковки текстильних матеріалів та виробів.

Для ідеї даного стартап-проекту проведено аналіз сильних, нейтральних та слабких сторін, що наведено в табл. 4.1 [34, 35, 36].

Таблиця 4.1 – Сильні, нейтральні та слабкі сторони ідеї стартап-проекту

Техніко-економічні характеристики	Товари та концепції конкурентів				W (слабка сторона)	N (нейтральна сторона)	S (сильна сторона)
	Запропонований проект	ПАТ «Жидачівський целюлозно-паперовий комбінат»	ТОВ «Папір-Мал»	ТОВ «Поніківська картонно-паперова фабрика – Україна»			
Розривна довжина в машинному напрямку, м	3200...7100	2200					+
Опір роздиранню, мН	720...1040	-				+	

Продовження табл. 4.1

Опір продавлуванню, кПа	170...205	170			+
-------------------------	-----------	-----	--	--	---

4.2 Аналіз ринкових можливостей

Перешкодою для розвитку стартап-проекту є наявність на ринку достатньо великої кількості конкурентних підприємств, які виготовляють продукцію високої якості за доступною ціною. Але, оскільки, ми живемо в часи глобальних економічних криз, які призводять до непередбачуваних ситуацій на економічному ринку, тому існує висока ймовірність виникнення попиту на унікальну недорогу сировину, що свідчить про те, що даний проект має високі шанси на життя.

У табл. 4.2 наведено аналіз пропозиції, в якому визначено загальні риси конкуренції на ринку. Детальніший аналіз конкуренції в целюлозно-паперовій галузі проведено за моделлю п'яти конкурентних сил Майкла Портера [37].

Таблиця 4.2 – Покроковий аналіз ринкової конкуренції

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії для забезпечення конкурентоспроможності)
1. Тип конкуренції: чиста	Немонополізований ринок	Можлива співпраця з підприємствами, які виготовляють схожу продукцію
2. Рівень конкурентної боротьби: національний	На початковому етапі проект націлений на реалізацію на внутрішньому ринку	Пропонування продукції національним споживачам та виробникам
3. Галузева ознака: міжгалузева	Запропонована продукція може бути використана у харчовій, хімічній, транспортній, текстильній, целюлозно-паперовій та ін. промисловостях	Якість, ціна та простота виготовлення продукту дозволяє використовувати його у багатьох галузях промисловості

Продовження табл. 4. 2

4. Конкуренція за видами товарів: товарно-родова	Можливі декілька способів забезпечення вимог споживача	Виготовлення обгортки, паперових мішків, листів для пакування та обкладинок для зошитів
5. Характер конкурентних переваг: цінова та нецінова	Ціна продукції нижча, продукція є екологічною	Низька собівартість; забезпеченість сировиною з відходів іншої галузі
6. Інтенсивність: марочна	Стартап знаходиться на стадії впровадження власної марки	На ринку існують певні марки

На основі даного аналізу з урахуванням характеристик ідеї стартапу, вимог цільової аудиторії та факторів маркетингового середовища визначено та обґрунтовано фактори конкурентоспроможності, що наведено в табл. 4.3.

Таблиця 4.3 – Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування
1. Інноваційний характер продукту	Продукція є інноваційною
2. Специфічні технології виробництва	Продукція виготовляється традиційним способом, що не потребує побудови нових потужностей
3. Наявність сировинних ресурсів	Продукція виготовлена на основі обгортки качанів кукурудзи з використанням недорогих та доступних хімікатів
4. Якість розробки з точки зору оптимальності показників надійності	Спосіб делігніфікації є високопродуктивним; продукція має високу якість
5. Ступінь задоволення додаткових потреб споживача	Продукція виготовляється з екологічно безпечної сировини та речовин

За визначеними факторами конкурентоспроможності, показаними вище, проведено порівняльний аналіз сильних та слабких сторін стартап-проекту, що наведено в табл. 4.4.

Таблиця 4.4 – Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін

Фактор конкурентоспроможності	Бали, 1...20	Рейтинг товарів-конкурентів						
		- 3	- 2	- 1	0	+ 1	+ 2	+ 3
1. Інноваційний характер продукту	15			+				
2. Специфічні технології виробництва	10				+			
3. Наявність сировинних ресурсів	18				+			
4. Якість розробки з точки зору оптимальності показників надійності	15	+	+					
5. Ступінь задоволення додаткових потреб споживача	17		+			+		

4.3 Аналіз зовнішнього середовища

Проведено аналіз зовнішнього середовища з використанням PEST-аналізу, що показано в табл. 4.5.

PEST-аналіз – це оптимальний та простий метод для оцінки макросередовища підприємства. Дану методику часто застосовують для оцінки ключових ринкових тенденцій галузі, а результати PEST-аналізу можна використовувати для визначення списку загроз і можливостей у ході складання SWOT-аналізу підприємства [37].

Таблиця 4.5 – PEST-аналіз зовнішнього середовища підприємства

Фактори	Значущість j-ої групи факторів у впливі на діяльність компанії (aj)	Значущість i- го фактору у групі факторів (ai)	Експертна оцінка (ki) впливу фактору на галузь (від -5 до +5)	Інтегральна оцінка впливу фактору (ki – бали) („+” або „-” „”)	Частка фактичного значення інтегрального показника впливу фактору (ri) у його максимальній оцінці, %
Політично-правові фактори					

Продовження табл. 4.5

1. Недосконалість та змінюваність законодавства	3	0,2	-3	-0,18	48,2
2. Жорстка та непрозора податкова політика		0,3	-5	-0,45	45,5
3. Відсутність контролю за дотриманням антимонопольного законодавства		0,2	-4	-0,24	47,6
4. Гальмування економічних реформ		0,1	-3	-0,09	49,1
5. Недосконалість процедури сертифікації товарів та послуг		0,2	4	0,24	52,4
Разом	3	1	-	-0,72	42,8
Економічні фактори					
1. Зростання обороту роздрібної торгівлі	0,3	0,15	-4	-0,18	48,2
2. Збільшення виробництва споживчих товарів		0,15	4	0,18	51,8
3. Зростання грошових доходів населення		0,2	5	0,3	53
4. Зростання середньомісячної заробітної плати		0,2	4	0,24	52,4

Продовження табл. 4.5

5. Інфляційні процеси		0,3	-5	-0,45	45,5
Разом	0,3	1	-	0,09	50,9
Соціально-демографічні фактори					
1. Несистематичні виплати заробітної плати	0,2	0,3	-3	-0,18	48,2
2. Невідповідність прожиткового мінімуму рівню мінімальної заробітної плати		0,2	-2	-0,08	49,2
3. Високий рівень безробіття		0,3	-4	-0,24	47,6
4. Зменшення чисельності населення України		0,2	-4	-0,16	48,4
Разом	0,2	1	-	-0,66	43,4
Техніко-технологічні фактори					
1. Зростання кількості освоєних нових видів продукції	0,2	0,2	5	0,17	51,6
2. Застосування сучасних технологій організації товароруху		0,6	5	0,6	54
3. Впровадження різних форм організації торгівлі		0,2	4	0,16	51,3
Разом	0,2	1,0	14	0,93	159,9

4.4 Аналіз внутрішнього середовища

Заключною частиною ринкового аналізу можливостей впровадження проекту є складання SWOT-аналізу, тобто аналізу сильних (Strength) та слабких (Weak) сторін, загроз (Troubles) та можливостей (Opportunities).

SWOT-аналіз даного стартап-проекту наведено в табл. 4.6.

Таблиця 4.6 - SWOT-аналіз стартап-проекту

Сильні сторони	Невисока ціна; дешева сировина; екологічність; універсальність
Слабкі сторони	Відсутність фінансування
Можливості	Створення нового продукту та можливість вийти на світовий ринок
Загрози	Наявність конкурентів; складність реалізації

У табл. 4.7 наведено альтернативи ринкової поведінки для виведення стартапу на ринок та орієнтовний оптимальний час їх ринкової реалізації з огляду на потенційні проекти конкурентів, що можуть бути виведені на ринок.

Таблиця 4.7 – Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту

Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1. Стартап платформи та інкубатори	Середня. Деякі фонди можуть бути зацікавлені у розвитку нового сегменту ринку	Від 2 до 8 місяців
2. Інвестори	Висока. Інвестори України зацікавлені в такому продукті	До 1-го року

Даним проектом пропонується залучення інвесторів для виведення стартап-проекту на ринок.

4.5 Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

Даний стартап орієнтований працювати за типом конкурентної поведінки – ринковий наступник. Ринковий наступник – це конкурент з невеликою часткою ринку, який вибирає адаптивну поведінку, погоджуючи свої рішення з рішеннями, прийнятими конкурентами. Наше підприємство переслідує мету «мирного співіснування» і усвідомленого розділу ринку. Подібна поведінка спровокована тим, що ресурси та можливості підприємства обмежені або в ситуаціях олігополії, коли можливості диференціації малі, а перехресна еластичність за цінами дуже висока, так що кожен конкурент прагне уникнути боротьби, яка може завдати збитку всім підприємствам. Стратегія наступника підходить підприємству, так як: має значну частку ринку; виробляє достатньо якісну продукцію, менш дорогу альтернативу; швидко наслідує зміни в галузі; охоплює найбільші сегменти ринку; утримує або збільшує частку ринку; утримує співвідношення власної ринкової частки та частки лідера; має переваги за витратами; обмежено впливає на ринок [37].

Поведінка наступника зовсім не означає, що у підприємства не буде конкурентної стратегії. Навпаки, факт володіння малою часткою ринку підсилює значення чітких стратегічних цілей, адаптованих до можливостей і намагання підприємства. У дослідженні стратегій підприємств, що володіють малою часткою ринку, було встановлено, що вони здатні подолати труднощі, пов'язані з їх невеликим розміром, і в деяких випадках добиваються вищих показників, ніж домінуючі конкуренти [37].

4.6 Висновки до розділу

На основі проведеного дослідження, можна зробити висновок, що впровадження стартапу є доцільним та рентабельним і конкурентоспроможним на ринку України. Перспективи запровадження цього проекту перекривають всі труднощі, які можуть виникнути у ході його впровадження на ринку України.

ВИСНОВКИ

1. З огляду літератури видно, що питанню використання обгорток качанів кукурудзи в якості сировини для отримання волокнистих напівфабрикатів приділялося мало уваги. Проте, оскільки Україна – аграрна країна і все більші площі засіваються кукурудзою, саме тому питання переробки відходів даної сировини є актуальним. Використання обгорток для одержання ВНФ вирішує ще й екологічну проблему, адже відпадає потреба їх спалювання.

2. Показано, що обгортки кукурудзи містять вуглеводну частину біля 80...90 %. Дана сировина містить близько 34,6 % целюлози, одже є достатньо целюлозовмісною, тому є цінною для отримання ВНФ.

3. Досліджено вплив способу та тривалості варіння на здатність до делігніфікації обгорток качанів кукурудзи. Виявлено, що найбільш якісні волокнисті напівфабрикати отримано після натронного та лужно-спиртового варіння за атмосферного тиску з витратами активного лугу 7 % від маси абс. сух. сировини з попередньою мацерацією, а також після нейтрально-сульфітного варіння за підвищеного тиску. Достатньою тривалістю делігніфікації для варіння за атмосферного тиску є 30 хвилин, а за підвищеного – 120 хвилин.

4. Було проведено аналіз вихідних та відпрацьованих щолоків. Визначено, що на варіння обгорток кукурудзи за підвищеного тиску витрачається приблизно 54 % активного лугу, а витрати SO_2 складають близько 28 %. На варіння за атмосферного тиску витрачається близько 22 % активного лугу.

5. Визначено, що найкраще видалення золи для обгорток відбувається натронним способом делігніфікації.

6. Показано, що для виготовлення обгорткового паперу з обгорток кукурудзи найкраще підходить натронний спосіб делігніфікації за атмосферного тиску з витратами активного лугу 7 % від маси абс. сух. сировини, а також лужно-спиртовий спосіб з витратами активного лугу 9 % від маси абс. сух. сировини та додаванням етанолу у кількості 20 та 35 % об. Для одержання паперу для упаковки текстильних матеріалів та виробів підходять всі досліджені методи, окрім

натронно-содового варіння. Для виготовлення паперу для зошитових обкладинок підходять всі способи варіння обгортки кукурудзи. Проте найкращими показниками характеризуються лабораторні зразки паперу, одержані натронним варінням за атмосферного тиску з витратами активного лугу 7 та 9 % від маси абс. сух. сировини.

7. Визначено фракційний склад ВНФ, отриманих натронним та натронно-содовим способами тривалістю 45 хв. Довговолокниста фракція волокон обгортки кукурудзи складає $(14,6 \pm 3,9 \%)$, а коротковолокниста – $(85,3 \pm 4,1 \%)$. Досліджено вплив розмелювання на довжину волокон ВНФ, отриманих лужно-спиртовим способом варіння за витрат активного лугу 7 % від маси абс. сух. сировини з додаванням етанолу у кількості 35 та 50 % об. Дослідним шляхом встановлено, що після розмелювання волокна целюлози укорочуються майже в два рази. За лужно-спиртового методу варіння з додаванням 35 % об. етанолу довжина волокна після розмелювання укорочується на 11,1...60,0 %. Після додавання спирту у кількості 50 % об. спостерігається зменшення довжини волокон після розмелювання на 25,0...60,0 %. Також встановлено, що додавання спирту зберігає довжину волокна целюлози та сприяє процесу розмелювання за рахунок рівномірного розподілення всіх компонентів сировини у клітинних стінках.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Durmaz E., Ates S. Characterization of microfibrillar cellulose (MFC) obtained from corn stalk, sunflower stalk, reed and sesame husk / E. Durmaz, S. Ates // Wood Reseachers. – 2018. – № 63 (4) – P. 713 – 736.
2. Balea A. Valorization of Corn Stalk by the Production of Cellulose Nanofibers to Improve Recycled Paper Properties / A. Balea, N. Merayo, E. Fuente, M. Delgado-Aguilar, P. Mutje, A. Blanco, C. Negro // BioResources. – 2016. – № 11 (2) – P. 3416 – 3431.
3. Кузнецова С.А. Разработка новых экологически безопасных процессов получения целлюлозы / С.А. Кузнецова, В.Г. Данилов // Вест. Краснояр. ун-та. – 2003. – № 2. – с. 73 – 80.
4. Литвак Э.Л. ВТО и ЦБП Украины. Мифы и реальность / Э.Л. Литвак // Бумага и жизнь. – 2009. – № 2. – с. 22 – 23.
5. Трембус І.В. Одержання солом'яної целюлози для хімічного перероблення / І.В. Трембус, С.С. Савченко, С.В. Сиротюк // «Young Scientist». – 2017. – №3 (43). – с. 753 – 755.
6. В. А. Барбаш Бумага из стеблей кукурузы / В. А. Барбаш, И. В. Трембус, Нагорная Ю. М., Шевченко В. М. // Упаковка_матеріали. – 2012. – № 2 – с. 22 – 25.
7. Овчинникова А. А. Отходы переработки кукурузы как вторичный сырьевой ресурс / Овчинникова А. А., Александрова А. В., Шурай К. Н., Алешин В. Н. // «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России». – 2013. – с. 29 – 35.
8. Патент РФ № 2003102432/12, 29.06.2000. Способ получения целлюлозной массы из стеблей кукурузы // Патент России № 2249363/C2. 2005. Бюл. № 10. / Хаиил Рю, Кап Ким Чул, Жон-Миунг Вон.
9. Патент РФ № 2010118642/12, 07.05.2010. Способ получения целлюлозы из соломы риса // Патент России № 241822/C1. 2011. Бюл. № 13. / Вураско А. В., Дрикер Б. Н., Галимова А. Р., Мертин Э. В., Чистякова К. Н.

10. Драгнев С.В. Возможности заготовки побочной продукции кукурузы на зерно для энергетического использования в Украине / Драгнев С.В., Железная Т.А., Гелетуха Г.Г. // Биоэнергетическая ассоциация Украины. – 2016. – № 16. – с. 2 – 52.
11. Электронный ресурс. Режим доступа: <https://drovnik.ua>.
12. Электронный ресурс. Режим доступа: <https://public.flourish.studio>.
13. Электронный ресурс. Режим доступа: <https://agravery.com>.
14. Cheșcă A.M., Tofănică B.M., Puițel A.C., Nicu R., Gavrilesco D. Environmentally friendly cellulosic fibers from corn stalk / A.M.Cheșcă, B.M. Tofănică, A.C.Puițel, R.Nicu, D.Gavrilesco // Environmental Engineering and Management Journal. – 2018. – № 7 (17). – P. 1765 – 1771.
15. Довбан К.И. Зелёное удобрение в современном земледелии: вопросы теории и практики / К.И. Довбан. – Минск: Белорус. наука. – 2009. – 404 с.
16. Zemnukhova L.A. Sunflower husk integrated processing prospects / L.A. Zemnukhova, A.V. Kovekhova // Advanced Materials Research. – 2013. – № 781 – 784. – P. 752 – 755.
17. . Галимова А.Р., Вураско А.В., Дрикер Б.Н. Получение волокнистых полуфабрикатов при комплексной переработке соломы риса / А.Р. Галимова, А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, Л.А. Земнухова, Г.А. Федорищева // Химия растительного сырья. – 2007. – № 3. – с. 47 – 53.
18. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.bibliotekar.ru>.
19. da Silvaa J.C. Extraction, Addition and Characterization of Hemicelluloses from Corn Cobs to Development of Paper Properties / J.C. da Silvaa, R.C. de Oliveiraa, A. da Silva Netoa, V. C. Pimentela, A. de Amorim dos Santosa // Procedia Materials Science. – 2015. – № 8. – P. 793 – 801.
20. Md. Islam S., Kao Nh., Sati N. Bhattacharya, Gupta R. An investigation between high and low pressure processes for nanocrystalline cellulose production from agro-waste biomass // Md. S. Islam, Nh. Kao, N. Bhattacharya Sati, R. Gupta // AIP Conference Proceedings 1914. – 2017. – № 7 (2). – с. 1 – 6.
21. Lin, S.Y. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth edition / S.Y. Lin, I.S. Lin // Wiley–VCH: Weinheim, Germany. – 2002.

22. Евстафьев С. Н., Фомина Е.С., Бямбагар Б. Использование процесса алкоголиза для фракционирования лигноцеллюлозы и активации её ферментативного гидролиза: обзор / Евстафьев С. Н., Фомина Е.С., Бямбагар Б. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2014. – № 3 (8). – с. 19 – 31.

23. Барбаш В. А. Методичні вказівки до лабораторних робіт «З хімії рослинної сировини і целюлози» / В.А. Барбаш, Л.П. Антоненко, І. М.Дейкун. – К.: НТУУ «КПІ», 2003. – 71 с.

24. ГОСТ 11960 – 79. Полуфабрикаты волокнистые и сырье из однолетних растений для целлюлозно-бумажного производства. Метод определения лигнина. – М: ИПК Издательство стандартов, 1994. – 12 с.

25. Примаков С. П. Технологія паперу і картону: навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / С. П. Примаков, В. А. Барбаш. – К.: Екмо, 2008. – 424 с.

26. Дёмин, В. А. Химия и технология сульфатных щелоков : учебное пособие / В. А. Дёмин. – Сыкт. лесн. ин-т. – Сыктывкар : СЛИ, 2017. – 124 с.

27. Мовчанюк О.М. Методичні вказівки до практичної та самостійної роботи з дисципліни «Технологія паперу та картону» для студентів напряму підготовки «Хімічна технологія». – К.: НТУУ «КПІ», 2012. – 20 с.

28. ГОСТ 8273 – 75 Бумага оберточная. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. – 9 с.

29. ГОСТ 11600 – 75 Бумага для упаковывания текстильных материалов и изделий. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. – 13 с.

30. ГОСТ 12051 – 76. Бумага обложечная тетрадная. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1994. – 23 с.

31. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т. I. Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 2. Производство полуфабрикатов. – СПб.: Политехника, 2003. – 633 с.

32. Антоненко Л.П. Технологія виробництва механічної маси: Навчальний посібник для студ. вузів. / Л.П. Антоненко, І.М. Дейкун, І.В. Трембус. – К.: НТУУ «КПІ», 2015. – 534 с.

33. Антоненко Л.П. Технологія виробництва деревної маси: Метод. вказівки до практичних занять та самостійної роботи для студентів напряму підготовки 6.051301 «Хімічна технологія» / Л.П. Антоненко, І.М. Дейкун. – К.: НТУУ «КПІ», 2012. – с. 44.

34. Електронний ресурс. Режим доступу: <http://papier-mal.com.ua>.

35. Електронний ресурс. Режим доступу: <https://pkpf.com.ua>.

36. Електронний ресурс. Режим доступу: <http://zhkpaper.com>.

37. Розроблення стартап-проекту: Методичні рекомендації до виконання розділу магістерських дисертацій для студентів інженерних спеціальностей / За заг. ред. О.А. Гавриша. – Київ : НТУУ «КПІ», 2016. – 28 с.

ДОДАТОК А

Таблиця 1 – Хімічний склад обгортки качанів кукурудзи

	Целюлоза, %	Лігнін, %	СЖВ, %	Зола, %	ГЦ, %	Розчинність у	
						воді	NaOH
Обгортки кукурудзи	34,6	9,1	3,0	3,7	36,4...52,1*	12,5	43,9
Береза	41,0	21,0	1,8	10,7	28,0	2,2	11,2

* згідно з літературними даними [18]

Таблиця 2 – Характеристика волокнистих напівфабрикатів з обгортки качанів кукурудзи, отриманих різними способами варіння за різної тривалості

Варіння, хв	Вихід, %	Вміст лігніну, %	Вміст золи, %	Фізико-механічні показники			
				Розривна довжина, м	Опір роздиранню, мН	Міцність на злом під час багаторазових подвійних перегинів, к.п.п.	Опір продавлюванню, кПа
Натронний спосіб							
45	51,5	9,1	1,5	2800	470	40	120
60	42,2	4,5	1,7	3420	520	45	250
90	34,4	5,5	1,5	5040	530	48	-
120	33,1	3,4	1,5	5060	550	50	-
150	32,3	3,3	1,3	5070	550	51	-
Натронно-содовий спосіб							
45	62,0	9,3	2,5	2220	340	9	75
60	59,9	6,8	2,7	3220	400	15	150
90	50,4	5,9	2,0	3720	440	17	-
120	44,2	6,2	2,0	3240	450	10	-
150	41,9	6,9	-	2580	460	10	-

Продовження табл. 2

Нейтрально-сульфітний спосіб							
45	82,1	3,6	1,8	3220	800	50	130
60	72,4	3,6	1,8	4150	800	50	200
90	68,3	3,3	1,7	4610	720	70	210
120	61,2	2,0	1,6	7050	1040	85	220
150	56,3	2,7	1,6	5000	720	60	200

Таблиця 3 – Фізико-механічні показники обгорткового паперу масою 1 м² 80 г, виготовленого з волокнистих напівфабрикатів, отриманих різними способами варіння

Показник	Опір	Розривна	Ступінь
Марка паперу згідно зі стандартом	продавлюванню, кПа, не менше	довжина, м, не менше	проклеювання, мм, не менше
А	270	5000	1,0
Б			0,8
В		170	3000
Г	0,6		
О ₁	2200		1,0
О ₂	2000		1,0
Д	2200		1,0
Е	2200		0,6
Ж	2900		1,4
Показники лабораторних зразків обгорткового паперу, отриманих натронним способом варіння в автоклавах			
45 хвилин	110	3500	-
60 хвилин	170	3770	-

Продовження табл. 3

Показники лабораторних зразків обгорткового паперу, отриманих натронно-содовим способом варіння в автоклавах				
45 хвилин		100	3140	-
60 хвилин		110	3210	-
Показники лабораторних зразків обгорткового паперу, отриманих нейтрально-сульфітним способом варіння в автоклавах				
45 хвилин		170	3200	-
60 хвилин		175	4100	-
90 хвилин		175	4600	-
120 хвилин		205	7100	-
150 хвилин		155	4900	-
Показники лабораторних зразків обгорткового паперу, отриманих натронним способом варіння в колбах				
15 г/дм ³ в од. Na ₂ O	Мацерація	290	5170	-
	Мацерація + 30 хв варіння	310	6810	-
	Мацерація + 60 хв варіння	230	4585	-
20 г/дм ³ в од. Na ₂ O	Мацерація	175	4450	-
	Мацерація + 30 хв варіння	375	5460	-
	Мацерація + 60 хв варіння	200	4950	-
Показники лабораторних зразків обгорткового паперу, отриманих лужно-спиртовим способом варіння				
	Мацерація	295	5170	-

Продовження табл. 3

15 г/дм ³ в од. Na ₂ O	Мацерація + 30 хв варіння, 20 % об. етанолу	-	4500	-
	Мацерація + 30 хв варіння, 35 % об. етанолу	-	5110	-
	Мацерація + 30 хв варіння, 50 % об. етанолу	-	3925	-
20 г/дм ³ в од. Na ₂ O	Мацерація	175	4450	-
	Мацерація + 30 хв варіння, 20 % об. етанолу	325	4000	-
	Мацерація + 60 хв варіння, 20 % об. етанолу	245	3850	-

Таблиця 4 – Фізико-механічні показники паперу для упаковки текстильних матеріалів та виробів масою 1 м² 80 г, виготовленого з волокнистих напівфабрикатів, отриманих різними способами варіння

Показник	Опір продавлюванню, кПа, не менше	Розривне зусилля в поперечному напрямку, Н, не менше	Ступінь проклеювання, мм, не менше	Гладкість, с, не менше	
Марка стандарту	120	25,5	1,0	30	
Показники лабораторних зразків паперу для упаковки текстильних матеріалів та виробів, отриманих натронним способом варіння в автоклавах					
45 хвилин	110	35,7	-	-	
60 хвилин	170	38,5	-	-	
Показники лабораторних зразків паперу для упаковки текстильних матеріалів, отриманих натронно-содовим способом варіння в автоклавах					
45 хвилин	100	32,0	-	-	
60 хвилин	110	32,8	-	-	
Показники лабораторних зразків паперу для упаковки текстильних матеріалів, отриманих нейтрально-сульфітним способом варіння					
45 хвилин	170	32,7	-	-	
60 хвилин	175	41,8	-	-	
90 хвилин	175	46,9	-	-	
120 хвилин	205	72,5	-	-	
150 хвилин	155	50,0	-	-	
Показники лабораторних зразків паперу для упаковки текстильних матеріалів та виробів, отриманих натронним способом варіння					
15 г/дм ³ в од. Na ₂ O	Мацерація	290	60,8	-	-

Продовження табл. 4

	Мацерація + 30 хв варіння	310	73,5	-	-
	Мацерація + 60 хв варіння	230	53,9	-	-
20 г/дм ³ в од. Na ₂ O	Мацерація	175	55,7	-	-
	Мацерація + 30 хв варіння	375	40,8	-	-
	Мацерація + 60 хв варіння	200	39,3	-	-
Показники лабораторних зразків паперу для упаковки текстильних матеріалів та виробів, отриманих лужно-спиртовим способом варіння					
15 г/дм ³ в од. Na ₂ O	Мацерація	295	52,8	-	-
	Мацерація + 30 хв варіння, 20 % об. етанолу		45,1	-	-
	Мацерація + 30 хв варіння, 35 % об. етанолу		50,0	-	-

Продовження табл. 4

	Мацерація + 30 хв варіння, 50 % об. етанолу		44,1	-	-
20 г/дм ³ в од. Na ₂ O, з додаванням 20 % об. етанолу	Мацерація	175	69,6	-	-
	Мацерація + 30 хв варіння	325	54,1	-	-
	Мацерація + 60 хв варіння	245	49,0	-	-

Таблиця 5 – Фізико-механічні показники паперу для зошитових обкладинок масою 1 м² 80 г, виготовленого з волокнистих напівфабрикатів, отриманих різними способами варіння

Показник		Гладкість, с, не менше	Розривна довжина, м, не менше	Ступінь проклеювання, мм, не менше
Марка паперу згідно зі стандартом				
А	Перший сорт	80...200	2500	1,0
Б			2300	
В			2300	
Показники лабораторних зразків паперу для зошитових обкладинок, отриманих натронним способом варіння в автоклавах				
45 хвилин		-	3500	-
60 хвилин		-	3770	-

Продовження табл. 5

Показники лабораторних зразків паперу для зошитових обкладинок, отриманих натронно-содовим способом варіння в автоклавах				
45 хвилин		-	3140	-
60 хвилин		-	3210	-
Показники лабораторних зразків обгорткового паперу, отриманих нейтрально-сульфітним способом варіння в автоклавах				
45 хвилин		-	3200	-
60 хвилин		-	4100	-
90 хвилин		-	4600	-
120 хвилин		-	7100	-
150 хвилин		-	4900	-
Показники лабораторних зразків паперу для зошитових обкладинок, отриманих натронним способом варіння				
15 г/дм ³ в од. Na ₂ O	Мацерація	-	5170	-
	Мацерація + 30 хв варіння	-	6810	-
	Мацерація + 60 хв варіння	-	4585	-
20 г/дм ³ в од. Na ₂ O	Мацерація	-	4450	-
	Мацерація + 30 хв варіння	-	5460	-
	Мацерація + 60 хв варіння	-	4950	-
Показники лабораторних зразків паперу для зошитових обкладинок, отриманих лужно-спиртовим способом варіння				
15 г/дм ³ в од. Na ₂ O	Мацерація	-	5170	-

Продовження табл. 5

	Мацерація + 30 хв варіння, 20 % об. етанолу	-	4500	-
	Мацерація + 30 хв варіння, 35 % об. етанолу	-	5110	-
	Мацерація + 30 хв варіння, 50 % об. етанолу	-	3925	-
20 г/дм ³ в од. Na ₂ O	Мацерація	-	4450	-
	Мацерація + 30 хв варіння, 20 % об. етанолу	-	4000	-
	Мацерація + 60 хв варіння, 20 % об. етанолу	-	3850	-



Рисунок 1 – Волокнистий напівфабрикат, отриманий з обгортки кукурудзи нейтрально-сульфитним способом варіння тривалістю 90 хв



Рисунок 2 – Волокнистий напівфабрикат, отриманий з обгортки кукурудзи нейтрально-сульфитним методом варіння тривалістю 45 хв



Рисунок 3 – Підготовка сировини до варіння: подрібнення обгортки кукурудзи до розмірів 3...4 см спеціальним ножом

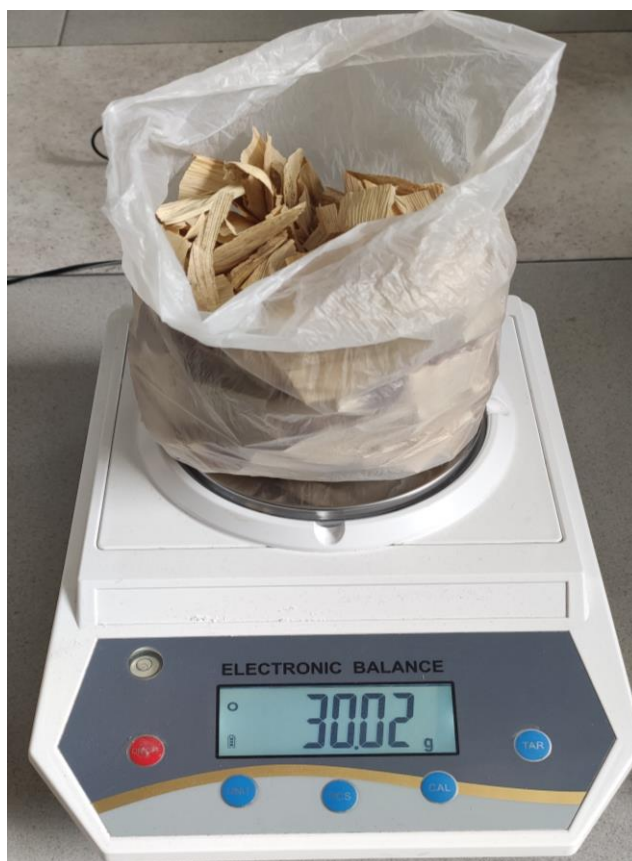


Рисунок 4 – Процес зважування наважки сировини для варіння

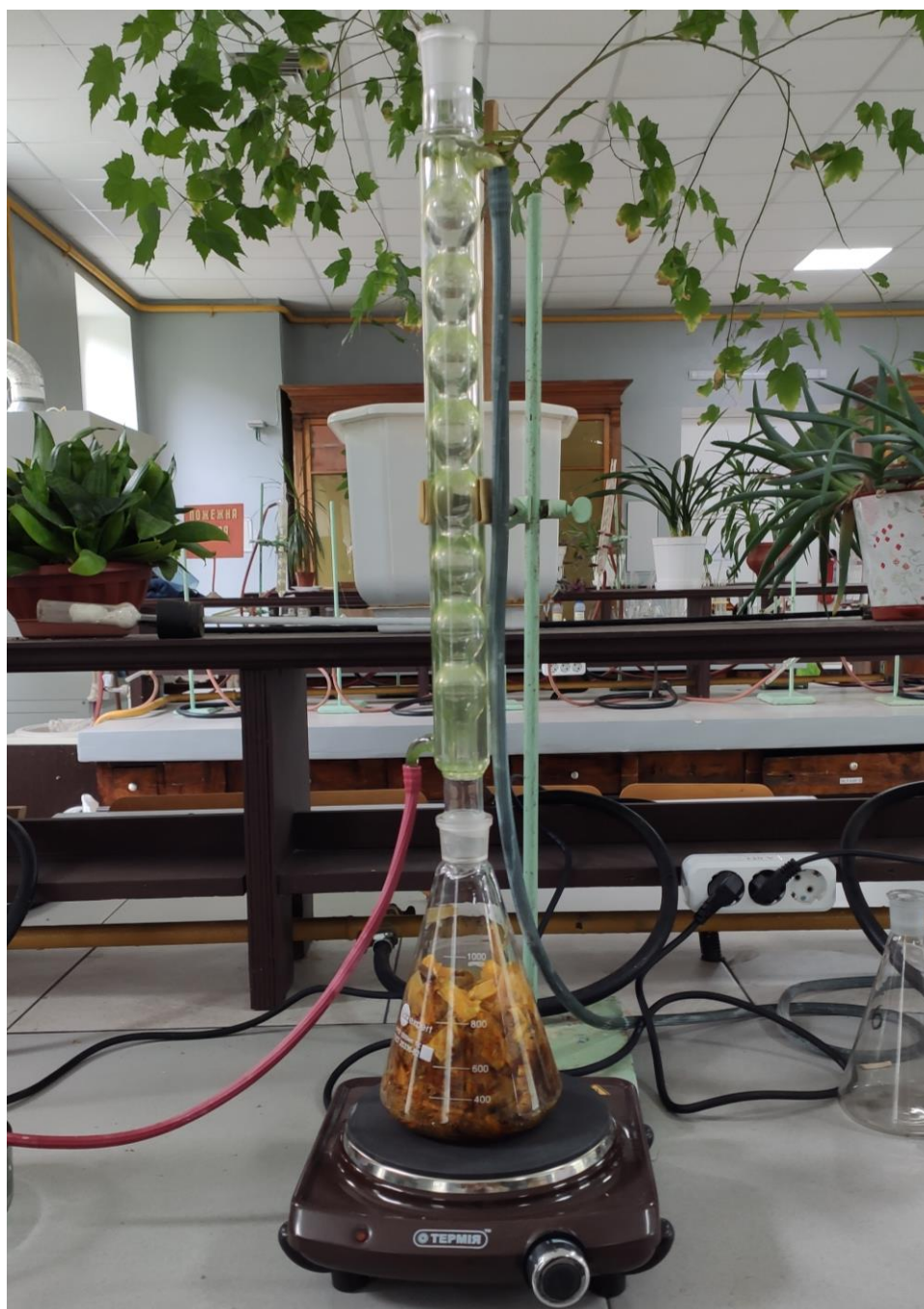


Рисунок 5 – Проведення варіння подрібненої січки за атмосферного тиску

ДОДАТОК Б



**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»**

**Інститут технічної теплофізики НАН України
Інститут Газу НАН України
Грузинський технічний університет**

**Збірник тез доповідей XIX міжнародної
науково-практичної конференції студентів,
аспірантів і молодих вчених**

**”РЕСУРСОЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧІ ТЕХНОЛОГІЇ
ТА ОБЛАДНАННЯ”**

25-26 листопада
Київ 2020

XIX міжнародна науково-практична конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання"

УДК 676.274

APPLICATION OF MACERATION FOR DELIGNIFICATION CORN COB WRAPPERS

master S. Tutska, master A. Denusenko, assis. Prof., Ph.D. R. Cheropkina

National Technical University of Ukraine

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

Even in the digital age, the paper industry is thriving as paper remains an integral part of our daily lives.

Modern retail trade is a driver of growing demand for packaging materials. As e-commerce is developing in this sector, the need for the production of wrapping paper and cardboard is growing.

Today, the industry uses waste paper for the production of packaging paper and cardboard, which can not meet the consumer properties of this product segment. Therefore, the presence of primary fiber in the composition, including from non-wood raw materials, will increase the competitiveness of such products [1].

Technologically complex and costly process of production of semi-finished products today requires the provision of new technical solutions, reconstructions, the availability of alternative raw materials.

Researchers of Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute are successfully conducting research in the field of using agricultural waste for processing into cellulose. Corn stalks, which are chemically close to hardwoods and therefore suitable for use in the pulp and paper industry, have been studied [1].

The prospects of using corn cob wrappers as cellulose-containing raw materials are shown – cellulose content 36 %, pentosans about 27 %, resins, fats and waxes – 1.8 %, lignin – 14 %, ash – 2.5...3.0 % [2] . It was previously investigated that delignification of wrappers by alkaline and alkaline-soda method allows to obtain semi-finished products in the form of semi-cellulose. Such raw materials can partially replace wood in the production of fibrous semi-finished products [2].

XIX міжнародна науково-практична конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання"

This paper proposes the use of two-stage processing of corn cob wrappers at low temperatures for better removal of lignin from them and improvement of mechanical performance of semi-finished products. The first stage of delignification is the heat treatment of raw materials with a solution of sodium hydroxide. During this period, the process of maceration, i.e. cell division in plant tissues due to the dissolution of intercellular substance [3]. The second stage involves cooking in a slightly alkaline medium using ethanol to complete the process of delignification [2].

The purpose of the work is to obtain fibrous semi-finished products from corn cob wrappers using maceration and delignification at low temperatures.

Results. At the maceration operation, the chaff was treated with a solution of sodium hydroxide with a concentration of 20 g/dm^3 in units of Na_2O and hydromodule 7:1. The maceration process was performed at a temperature of 90°C for 30 minutes. After treatment, the liquid phase was drained and further cooked in two ways: with the addition of water and with the addition of a mixture of water and ethanol. The amount of liquid added in the second operation was 35 % of the volume of the maceration solution. The consumption of ethyl alcohol was 20 % of the volume of water. The cooking time was 30 and 60 minutes at a temperature of $96\ldots 102^\circ\text{C}$.

The results are given in table.

From the analysis of the data of table. it is seen that during maceration a well-delignified semi-finished product is obtained, which corresponds to cellulose in terms of yield and residual lignin content. However, after cooking in the second stage by the soda method, there is an increase in the yield and strength of the semi-finished product. This pattern is partly explained by the stabilization of hemicelluloses, which swell and fibrillate easily with the formation of additional hydrogen bonds. Extending the cooking time leads to a decrease in yield without improving delignification, which is negatively reflected in the strength.

XIX міжнародна науково-практична конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання"

Delignification of raw materials in the presence of ethanol leads to an increase in yield by 2.5...3.0 % compared with maceration, without deepening the delignification. Therefore, the strength indicators are approximately at the same level.

Table – Qualitative indicators of fibrous semi-finished products obtained at a concentration of maceration solution of 20 g/dm³ in units Na₂O

Parameter	Maceration	Alkaline, 30 min	Alkaline, 60 min	Alkaline- alcohol, 30 min	Alkaline- alcohol, 60 min
Yield of pulp, %	36,0	46,4	44,6	38,2	37,4
Lignin, %	3,6	4,1	4,0	4,4	4,1
Ash, %	1,89	-	-	1,72	1,49
Breaking length, m	4170	5170	4640	4545	4090
Tearing strength, mN	560	960	640	720	560
Fracture strength with multiple double folds, number of double folds	110	510	90	170	150
Burst index, kPa	168	285	210	265	219

However, in the case of alkaline-alcohol delignification there is a decrease of 7...8 % yield compared to soda, and the content of residual lignin is approximately the same regardless of the duration and method of delignification.

Analysis of physical and mechanical properties of fibrous semi-finished products showed that the best results were obtained by the method, which includes the stage of maceration and cooking lasting 30 minutes by the soda method.

XIX міжнародна науково-практична конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання"

Conclusions. As a result of the process of maceration of corn cob wrappers, semi-finished products in the form of cellulose were obtained. The use of maceration followed by cooking of raw materials for 30 minutes allows to improve the quality of semi-finished products from wrappers. The issue of the effect of ethanol on the delignification of raw materials needs more attention.

REFERENCES

1. В.А. Барбаш Бумага из стеблей кукурузы. В.А. Барбаш, И. В. Трембус, Нагорная Ю. М., Шевченко В. М. // Упаковка_матеріали. – 2012. – № 2 – с. 22 – 25.
2. Татарова К.О., Черьопкіна Р.І. Нові джерела сировини. Збірник тез доповідей XVI Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Ресурсозберігаючі технології та обладнання" (22-23.04.2019 р. м Київ) – С. 112–113.
3. Азаров В. И., Буров А. В. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов. СПб.: СПбЛТА, 1999. – 629 с.



**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»**

Інститут технічної теплофізики НАН України

Інститут Газу НАН України

Грузинський технічний університет

**Збірник тез доповідей XVII міжнародної
науково-практичної конференції студентів,
аспірантів і молодих вчених**

**”РЕСУРСОЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧІ ТЕХНОЛОГІЇ
ТА ОБЛАДНАННЯ”**

25-26 листопада
Київ 2019

УДК 676.274

ОТРИМАННЯ НАПІВФАБРИКАТІВ ІЗ ЛУШПИННЯ

магистри Туцька С. А., Шевченко Д. В., Шевченко А. А.,

к.т.н., доц. Червопкіна Р.І.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут» імені Ігоря Сікорського

Останнім часом Україна входить до трійки основних експортерів соняшникової олії. Для виробництва олії використовується близько 60 – 70 % сировини, а залишок у вигляді лушпиння складає близько 35 %. Ці відходи мають застосування у виробництві кормів для годування худоби, як біопаливо та в целюлозо-паперовій промисловості, виходячи із їх хімічного складу [1].

Оскільки у всьому світі, як і в Україні, прослідковується тенденція до стрімкого розвитку целюлозно-паперової промисловості, тому забезпечення її сировиною є основною стратегічною задачею. Задля збереження лісових масивів пропонується використовувати в якості сировини для отримання волокнистих напівфабрикатів відходи лушпиння соняшника, що, в свою чергу, покращує комплексне споживання сільськогосподарських культур [1].

Для переробки недеревної сировини запропоновано натронне та натронно-содове варіння, що відноситься до екологічно чистих способів делігніфікації.

Мета роботи полягає у дослідженні впливу тривалості варіння лушпиння лужними методами з отриманням волокнистих напівфабрикатів.

Результати. Обробку лушпиння проводили варильними розчинами з витратами активного лугу 10% в од. Na_2O від маси абс. сух. сировини за температурними режимами, які наведено на рисунку 1.

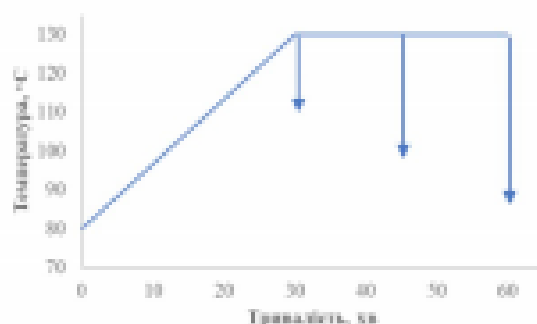


Рисунок 1 – Режими варіння

Результати виходу, вмісту лігніну та фізико-механічні показники отриманих напівфабрикатів наведено в таблиці 1.

В лабораторних умовах проведено варіння лушпиння двома способами, виготовлено зразки відливок з отриманих напівфабрикатів та визначено їх показники міцності.

Збірник тез доповідей XVII міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання"

Таблиця 1 – Якісні показники напівфабрикатів із лушпиння соняшнику

Спосіб варіння/тривалість варіння за кінцевої температури	Вихід, %	Залишковий вміст лігніну, %	Розривна довжина, м	Опір роздиранню, мН	Міцність на злом під час багаторазових перегинів, к.п.п.
Натронний/ 15 хв	70	26,5	950	100	1
Натронний/30 хв	61	25,2	1110	170	1
Натронно-содовий/ 15 хв	71	27,2	650	95	1
Натронно-содовий/ 30 хв	56	26,0	1060	140	1-

З аналізу даних табл. видно, що варіння лушпиння натронним способом характеризується нижчим виходом в порівнянні із натронно-содовим приблизно на 14 %. Зі збільшенням тривалості варіння від 15 хв до 30 хв вихід зменшується на 12 %, це пояснюється тим, що сировина краще просочується натронним розчином, в результаті відбувається розчинення крохмалю, пектинів, барвників та низькомолекулярних фракцій целюлози. Виходячи із виходу напівфабрикату, який знаходиться в межах 56 – 71 % можна охарактеризувати його, як напівцелюлозу. Але, слід зазначити, що за даних умов практично не відбувається делігніфікації сировини, що негативно впливає на міцність напівфабрикатів [1].

Значення розривної довжини практично є мінімальними, що підтверджує наявність великої кількості лігніну у напівфабрикатах, який перешкоджає утворенню водневих зв'язків. Щодо підвищених значень опору роздиранню в межах 95 –170мН, то необхідно сказати про вплив на цей показник середньої довжини волокон. За рахунок коротких і довгих волокон утворюється їх переплетення з отриманням щільного листа.

Висновок. В результаті обробки лушпиння лужними способами отримано напівцелюлозу. Для покращення делігніфікації пропонується удосконалити режими варіння з урахуванням особливостей хімічного складу лушпиння, наприклад, збільшити тривалість варіння.

Перелік посилань:

1. Zemnukhova L. A., Kovekhova A.V. Sunflower husk integrated processing prospects. Advanced Materials Research (781 – 784) . – 2013.– P. 752 –755.

УДК 676.274

ЛУЖНЕ ВАРІННЯ ВІДХОДІВ КУКУРУДЗИ

маг. Шевченко Д.В., маг. Туцька С.А., доц., к.т.н. Черьопкіна Р.І

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут» імені Ігоря Сікорського

Відомо, що деревина є основною сировиною для целюлозно-паперової промисловості. Темпи споживання продукції галузі зростають і ефективність підприємств визначаються економікою сировинної бази. Запаси і природній приріст деревини нині не можуть забезпечити потреби виробництва волокнистих напівфабрикатів, тому накріла необхідність приділити достатню увагу місцевим видам недеревної сировини [1].

Наприклад, обгортки качанів кукурудзи можна обробляти лужними способами та отримувати з них волокнисті напівфабрикати з високими показниками міцності. Така сировина може замінити деревину у виробництві гофрокартону [1,2].

В роботі запропоновано використання натронного та натронно-содового способів обробки обгортки качанів. Дані методи не містять сірковмісних сполук, а NaOH найкраще розчиняє всі мінеральні речовини, які мають негативний вплив на показники якості волокнистих напівфабрикатів [2].

Мета роботи полягає у порівнянні показників якості волокнистих напівфабрикатів, отриманих різними способами обробки із обгортки кукурудзи.

Результати. Січку обробляли лужними розчинами з витратами активного лугу 10 % в од. Na_2O від маси абс. сух. сировини за режимом натронного (NaOH) та натронно-содового варіння ($\text{NaOH}:\text{Na}_2\text{CO}_3=70:30$). Обробку проводили з тривалістю 30 хв з підйомом температури від 80 °C до 130 °C. Варіння січки за кінцевої температури становило 15 та 30 хв в обох випадках. Отримані напівфабрикати піддавали розмелюванню та виготовляли лабораторні зразки відливом. Отримані результати показників якості наведено в табл..

Як видно з даних табл., вихід напівфабрикатів за однакових режимів обробки січки вищий за натронно-содового варіння. Проте делігніфікація

Збірник тез доповідей XVII міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання" проходить краще за натронного варіння. Також, зі збільшенням тривалості обробки на 15 хв. вихід закономірно зменшується, як і вміст залишкового лігніну. Отримані напівфабрикати можна охарактеризувати як целюлозу високого виходу.

Таблиця – Показники якості волокнистих напівфабрикатів

Спосіб варіння	Тривалість варіння за кінцевої температури, хв.,	Вихід напів-фабрикату, %	Вміст залишкового лігніну, %	Розривна довжина, м	Опір роздиранню, мН	Міцність на злом під час багаторазових перегинів, к.п.п.
Натронний	15 хв	51,6	9,0	2800	340	40
	30 хв	42,2	4,5	3420	430	365
Натронно-содовий	15 хв	62,0	9,3	2220	480	9
	30 хв	60,0	5,8	3220	530	15

Дослідження фізико-механічних показників целюлози високого виходу є однією з основних характеристик її подальшого використання. В результаті проведеного дослідження показано, що зі збільшенням тривалості варіння механічні показники покращуються, що пояснюється зниженням вмісту залишкового лігніну у продуктах варіння, яке сприяє підвищенню гнучкості волокон. Показники розривної довжини та міцності на злом є кращими у випадку отримання целюлози високого виходу натронним способом обробки січки, що частково можна пояснити глибшою делігніфікацією та більшою пластичністю волокон. Показники опору роздиранню для натронно-содового варіння дещо вищі, що пояснюється впливом середньої довжини волокна.

Висновок. В результаті лужних способів обробки обгортки кукурудзи отримано целюлозу високого виходу. Підвищення її механічних показників знаходиться в прямій залежності від ступеня делігніфікації сировини.

Перелік посилань:

- 1.Environmentally friendly cellulosic fibers from corn stalks. Environmental Engineering and Management Journal. A.M. Checã, B.M. Tofănică, A.C. Puijel, R. Nicu, D. Gavrilescu. 17 (7). July 2018. – P. 1765 – 1771,.
2. Татарова К.О., Черьопкіна Р.І. Нові джерела сировини. Збірник тез доповідей XVI Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Ресурсозберігаючі технології та обладнання" (22-23.04.2019 р. м Київ) – С. 112–113.